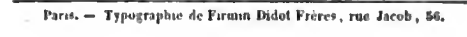


TRAITE

D'ÉLECTRICITÉ

ET DE MAGNÉTISME.

TOME II.


Paris. — Typographie de Firmin Didot Frères, rue Jacob, 56.

TRAITÉ

D'ÉLECTRICITÉ

ET

DE MAGNÉTISME,

ET DES APPLICATIONS DE CES SCIENCES

A LA CHIMIE, A LA PHYSIOLOGIE ET AUX ARTS,

PAR MM.

BECQUEREL,

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'INSTITUT DE FRANCE,
PROFESSEUR-ADMINISTRATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE, ETC.

ET

EDMOND BECQUEREL,

PROFESSEUR AU CONSERVATOIRE IMPÉRIAL DES ARTS ET MÉTIERS,
AIDE NATURALISTE AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE, ETC.

TOME DEUXIÈME.

ÉLECTRO-CHIMIE.

PARIS,

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT, RUE JACOB, 56.

1855.



TRAITÉ
D'ÉLECTRICITÉ
ET
DE MAGNÉTISME.

LIVRE VI.

ÉLECTRO-CHIMIE. PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX.

CHAPITRE PREMIER.

Effets chimiques dus à l'électricité.

Actions des décharges électriques sur les gaz et les vapeurs. Lorsque l'électricité circule dans un métal, dans le charbon, les pyrites, et en général dans un corps solide conducteur, il y a production d'effets mécaniques et physiques dont il a été question dans les livres précédents. Mais, si elle traverse des gaz ou des liquides, elle peut donner lieu à des réactions d'autant plus intéressantes à étudier que souvent la chaleur seule est impuissante à les produire; on peut même dire que, dans cette circonstance, l'électricité est non-seulement le plus puissant agent physique, mais encore le plus énergique des agents chimiques que l'on puisse employer. Nous parlerons d'abord de l'action des décharges électriques sur les gaz et les liquides; il sera question ensuite des effets dus aux courants électriques.

L'étincelle électrique, en traversant un mélange d'hydrogène et

et par suite la formation de l'acide nitrique, en plaçant dans la partie supérieure du tube une solution de potasse, qui absorbe cet acide au fur et à mesure qu'il se produit. Pourquoi la masse entière de l'azote n'entre-t-elle pas de suite en combinaison avec la quantité d'oxygène nécessaire à la formation de l'acide nitrique, lorsque les étincelles éclatent, comme cela a lieu dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène? On peut répondre à cela que le gaz azote a besoin probablement d'une certaine température pour brûler; or, sa combinaison avec l'oxygène n'élevant que très faiblement sa température, et les parties voisines du mélange gazeux qui se combinent lors du passage de l'électricité ne s'échauffant pas, il n'y a que les parties situées sur le trajet de l'étincelle qui puissent réagir l'une sur l'autre.

Les expériences dont nous venons de parler nous permettent de concevoir ce qui se passe dans les temps d'orage; lorsque les décharges électriques sillonnent l'air, il y a nécessairement formation d'acide nitrique. On a reconnu en effet que les eaux provenant de pluies orageuses renfermaient de l'acide nitrique en quantité très-petite, combiné avec la chaux et l'ammoniaque. L'expérience de Cavendisch a fait connaître pour la première fois la composition de l'acide nitrique.

Mais ce ne sont pas les seules actions que l'on puisse produire à l'aide des décharges électriques, on verra dans le tableau suivant quelques réactions qui se manifestent lorsqu'on excite des étincelles au milieu de gaz composés ou de mélanges gazeux. Pour faire les expériences, on remplit un tube de mercure et on le renverse ensuite dans un vase contenant une certaine quantité de ce liquide; le gaz est alors introduit en quantité suffisante pour déprimer le mercure jusqu'au-dessous des fils de métal entre lesquels on fait éclater l'étincelle, ou la série d'étincelles quand il faut un certain temps pour obtenir la réaction. Ces fils sont soudés dans le tube lui-même (Singer).

Gaz mélangés.	Résultats.
Air et hydrogène....................	Eau et azote.
Oxygène et hydrogène................	Eau.
Chlore et hydrogène..................	Acide chlorhydrique.
Acide chlorhydrique et oxygène........	Chlore.
Oxyde de carbone et oxygène..........	Acide carbonique.
Azote et oxygène.....................	Acide azotique.
Acide sulfureux et oxygène...........	Acide sulfurique.
Hydrogène phosphoré et oxygène........	Eau et acide phosphorique.

Hydrogène sulfuré et oxygène..........	Eau et acide sulfureux.
Oxygène et ammoniaque.............	Eau et azote.
100 gaz oléfiant et 284 ammoniaque.....	Oxyde de carbone et hydrogène.
100 hydrogène carburé et 100 oxygène...	Oxyde de carbone et hydrogène.
100 hydrogène carburé et 200 oxygène...	Acide carbonique.

Gaz composés.	Résultats.
Acide chlorhydrique..................	Hydrogène.
Acide fluorique......................	Hydrogène.
Deutoxyde d'azote....................	Acide azotique et azote.
Acide carbonique.....................	Oxyde de carbone et oxygène.
Hydrogène sulfuré....................	Soufre et hydrogène.
Hydrogène phosphoré..................	Phosphore et hydrogène.
Ammoniaque...........................	Hydrogène et azote.
Gaz oléfiant.........................	Carbone et hydrogène.
Hydrogène carburé....................	Carbone et hydrogène.

Les résultats précédents mettent en évidence ce fait important, que les décharges électriques produisent dans les gaz deux effets directement contraires : ainsi le mélange de chlore et d'hydrogène se combine sous l'action de l'étincelle électrique, et le produit formé, l'acide chlorhydrique, se décompose peu à peu quand on fait éclater au milieu de sa masse une succession de décharges électriques ; il en est de même de la vapeur d'eau, qui est décomposée alors que les éléments séparés se combinent, comme dans le pistolet de Volta. On pourrait encore citer d'autres exemples de cette double action ; mais on doit remarquer que la décomposition des gaz composés s'arrête à une certaine limite, à mesure que l'on absorbe ou que l'on enlève un des produits de la décomposition ; cette limite est celle où les composés sont en proportion suffisante pour se combiner par l'action seule de l'étincelle électrique. Deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer ces effets inverses :

1° La différence de masse des produits en présence, donnant lieu à une action du genre de celle qui se manifeste en chimie, où l'on voit la chaleur donner lieu à des effets tout à fait opposés, suivant que la quantité de telle ou telle substance domine.

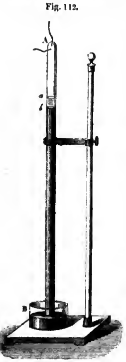
2° La nature complexe de l'étincelle électrique agissant comme agent de décomposition sur les gaz comme sur les liquides (les gaz pouvant conduire l'électricité, voir tome Ier, page 94), et comme agent de combinaison par l'action des particules incandescentes transportées par l'étincelle.

Cette seconde hypothèse est la plus probable, si l'on remarque

que les particules de platine ou autres transportées par l'étincelle sont à une température supérieure à celle que les agents chimiques peuvent produire.

Quand on veut opérer la décomposition des corps en vapeurs à la température ordinaire, on peut se servir du procédé suivant :

Fig. 112.

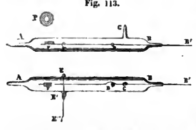


AB est un baromètre à cuvette, portant à sa partie supérieure deux fils de platine soudés de façon que l'on puisse faire passer une série de décharges dans la chambre barométrique. On introduit audessus du mercure en *ab* une petite quantité du liquide fournissant la vapeur, et, en excitant une succession d'étincelles entre les fils de platine, la décomposition de la vapeur peut s'opérer. C'est ainsi qu'en opérant avec des hydrogènes carbonés (essence de citron, de térébenthine, etc.), avec l'alcool, l'éther, etc., on voit la colonne mercurielle s'abaisser graduellement; le gaz que l'on recueille est du gaz hydrogène. Il se forme, dans certains cas, au milieu de la masse liquide des produits résineux qui n'ont pas encore été étudiés. Le sulfure de carbone donne du soufre et du charbon noir. On peut également faire passer les décharges entre une pointe de platine et le mercure du baromètre; dans cette circonstance l'électricité agit sur une plus grande masse de vapeur (Fremy et E. Becquerel).

Action de l'arc voltaïque sur les gaz et les vapeurs. Quand on opère avec les étincelles obtenues lors de la rupture d'un circuit voltaïque, étincelles qui ne proviennent que d'un arc voltaïque intermittent, et avec l'arc voltaïque lui-même, on observe des effets qui sont appréciables beaucoup plus rapidement. La température s'élevant davantage que dans les décharges ordinaires, l'action calorifique doit être plus puissante.

Dans un travail que l'un de nous (E. Becquerel) a entrepris avec M. Fremy, les dispositions suivantes ont été adoptées pour faire agir les étincelles d'induction sur les gaz. Les figures 113 et 114

indiquent les appareils employés suivant que l'on agit sur une masse de gaz confiné, ou sur un courant gazeux.

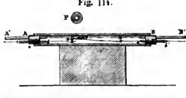

Fig. 113.

AB (fig. 113) est un gros tube de verre effilé en A et en C, de manière à faire passer un courant de gaz entre A et C, et à pouvoir fermer ensuite ces deux ouvertures. On soude en B un fil de platine qui se recourbe en D dans l'intérieur du tube, et forme une charnière en se joignant à un autre fil de platine DF. Ce dernier fil repose sur une tige de platine soudée au tube en E et E'; les deux extrémités E'' et B' communiquant aux pôles d'une pile, le circuit se trouve fermé, et la portion de la tige DF, qui est mobile, peut s'élever ou s'abaisser en tournant autour de la charnière D. On fixe à l'extrémité F de la tige de platine mobile un petit morceau de fer doux F, enveloppé d'émail; un électro-aimant très-énergique, parcouru par le même courant que le circuit en platine, présente un de ses pôles P au-dessus du fer doux F. On voit donc que, lorsqu'un courant circulera simultanément dans le fil de platine B'DE' et dans l'électro-aimant P, le fer doux F sera attiré, interrompra le circuit, le rétablira en retombant, et ainsi de suite : on obtiendra ainsi une suite d'interruptions du circuit qui donneront, dans l'intérieur du tube AB, une succession d'étincelles brillantes entre le fil de platine DF et la tige EE' : cette succession d'étincelles produit, comme nous l'avons dit précédemment, un véritable arc voltaïque dont la température est assez élevée pour transporter des particules de platine d'un pôle à l'autre; aussi l'appareil, mis en action par 20 éléments de Bunsen, ne peut fonctionner que pendant une demi-heure : au bout de ce temps, le fil positif est coupé au point de jonction.

On a introduit dans le tube AB de l'oxygène pur et sec, et on l'a soumis, pendant un certain temps, à l'action des étincelles obtenues dans les conditions que nous avons indiquées; on a alors trouvé que ces étincelles provenant de la rupture d'un circuit voltaïque ne communiquent pas à l'oxygène un pouvoir oxydant particulier et ne le rendent pas odorant, comme le font les étincelles ordinaires (voir tome Ier, page 292) : cela tient probablement à la température très-élevée qui les accompagne, laquelle détruit l'ozone, c'est-à-dire la modification de l'oxygène, à mesure qu'elle se produit.

On a pensé que l'arc voltaïque, qui ne modifie pas l'oxygène, pourrait déterminer la combinaison de certains gaz entre eux; on a fait alors usage de l'appareil représenté figure 114. Le gros tube AB, placé sur un support MN, est fermé par deux bouchons, aux deux extrémités A et B. Deux petits tubes de verre AA' et BB', qui traversent les bouchons, permettent de faire circuler différents gaz dans le tube AB; un fil de platine passant dans un tube *ab*, soudé à ses deux extrémités, traverse un des bouchons et se termine par une petite cuiller en platine G; un autre fil en platine *a'b'*, passant, comme le premier, dans un tube de verre soudé aux deux bouts, traverse l'autre bouchon, est terminé en charnière en D, et communique avec un fil de platine DH; ce fil DH, qui forme la partie mobile du circuit intérieur, est terminé par un petit marteau en platine, et porte, comme l'appareil décrit précédemment, un morceau de fer doux entouré d'émail en F; on place au-dessus du tube en P le pôle d'un électro-aimant très-fort, animé par le même courant que celui qui circule dans l'appareil. Il se produit ainsi, lorsque le courant passe dans l'appareil, au milieu de la cuiller G entre G et le marteau H, un arc voltaïque dont il est facile d'examiner les effets sur les gaz qui circulent dans le tube AB.

Fig. 114.



Combinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air. Dans ces recherches on a fait usage du gros électro-aimant du cabinet de physique du Muséum d'histoire naturelle, et d'une pile de Bunsen de 20 éléments. On a examiné en premier lieu l'influence de l'arc voltaïque sur l'air atmosphérique; lorsqu'on fait circuler de l'air dans l'appareil (fig. 114), on voit se produire immédiatement des vapeurs rutilantes qui détruisent en peu de temps les bouchons.

Il est intéressant de voir, dans cette expérience, l'arc voltaïque agissant sur les éléments de l'air atmosphérique par l'électricité ou par le platine transporté à l'état de ténuité extrême et incandescent, donner naissance à la combinaison directe de l'oxygène et de l'azote. En voyant avec quelle facilité l'oxygène et l'azote s'unissent entre eux sous l'influence de l'arc voltaïque pour former des vapeurs rutilantes qui, en présence de l'eau, se changent en acide azotique, il est permis d'espérer que l'industrie pourra un jour produire directement de l'acide azotique avec les éléments de l'air atmosphérique.

L'expérience que nous venons de décrire peut être facilement répétée dans un cours de chimie, et la couleur des vapeurs rutilantes qui se produisent après quelques minutes d'action, mettent nettement le phénomène en évidence; il est à remarquer, du reste, que, dans ce cas, l'union des deux gaz se fait avec beaucoup plus de rapidité que dans l'expérience de Cavendish décrite précédemment, où l'on opérait, comme on l'a dit, avec l'étincelle ordinaire. On a voulu produire, par cette méthode, l'acide azotique anhydre; mais on n'a pu y parvenir, la température élevée qui accompagne l'arc voltaïque s'opposant peut-être à la formation de cet acide.

On a fait passer dans le tube AB un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux; il s'est produit aussitôt, par l'action voltaïque, d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Un mélange de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote a été soumis au même appareil; on a vu le gaz ramener au bleu le papier de tournesol rougi, ce qui semble indiquer la formation d'ammoniaque; cette expérience ne peut pas être continuée pendant longtemps, parce que l'électricité décompose, comme on le sait, le gaz ammoniac.

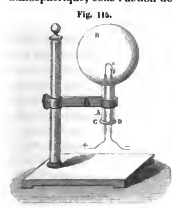
Il résulte donc des expériences précédentes que l'arc voltaïque, qui ne modifie pas l'oxygène pour produire de l'ozone, probablement en raison de sa température élevée, peut agir sur les mélanges gazeux à la manière de la mousse du platine, mais avec plus d'énergie qu'elle, puisqu'il détermine la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène, ce que ne fait pas le platine divisé. Ce pouvoir énergique se comprend, puisque l'arc voltaïque doit agir sur les gaz par sa chaleur, par son électricité et, de plus, par les particules de platine qu'il contient (Fremy et E. Becquerel).

On a aussi fait usage de l'appareil d'induction, dont nous avons déjà parlé dans le 1er volume (page 352), et qui donne aux extrémités d'un fil métallique induit une tension électrique suffisante pour produire des étincelles. On a constaté que les étincelles ainsi obtenues donnent exactement les mêmes effets que les étincelles des machines ordinaires. Comme les étincelles se manifestent sans interruption pendant trois ou quatre heures, on peut vérifier sans fatigue les résultats que l'on constate habituellement avec les machines ordinaires; aussi peut-il être d'un emploi avantageux surtout dans les analyses eudiométriques; seulement, si les fils de platine soudés dans des tubes de verre, et entre lesquels les étin-

celles éclatent, sont rapprochées l'un de l'autre, il s'établit une succession d'étincelles tellement rapide, qu'il se forme dans le tube un véritable arc voltaïque, dont la température très-élevée peut même faire rougir les fils de platine.

Cette dernière circonstance permet de montrer encore d'une manière bien nette la combinaison de l'oxygène et de l'azote dans l'air atmosphérique, sous l'action de l'électricité. On prend un ballon en verre de la capacité de plusieurs litres AB, que l'on maintient renversé à l'aide d'un support. On peut fermer son orifice A avec un disque en verre CD mastiqué. Ce disque est percé d'ouvertures laissant pénétrer dans le ballon deux tubes de verre verticaux contenant deux gros fils de platine à l'intérieur; les extrémités a, b, des deux gros fils de platine, sont placés à 1 ou 2 millimètres de distance afin d'établir l'arc voltaïque entre eux; pour cela il suffit de mettre les deux fils en relation avec les extrémités de l'appareil d'induction. Une fois l'arc établi, au bout de plusieurs heures, on voit le ballon se remplir de vapeurs rutilantes provenant de la combinaison des deux principes de l'air atmosphérique.

Fig. 115.



Pour assurer le succès de cette expérience, il faut que le gaz ne puisse trouver ni matière métallique, ni substance pouvant le décomposer; et même quand, au lieu de grosses tiges en platine, on place dans les tubes de verre verticaux des tiges de cuivre, il faut les terminer par deux tiges de platine a et b, et recouvrir avec le verre ou avec du mastic toutes les parties cuivreuses qui seraient à jour.

Cette combinaison des deux gaz est peut-être la seule réaction chimique de l'azote capable d'en indiquer la présence, et la facilité avec laquelle on obtient cette production des vapeurs rutilantes est telle que, quand on prépare du gaz oxygène, s'il reste même $\frac{1}{100}$ d'azote dans le gaz, après le passage des décharges électriques, la coloration jaune se manifeste. Il est possible que l'on puisse même fonder sur cette réaction un procédé d'analyse directe de l'azote (Fremy et E. Becquerel).

Effets produits sur les électrodes quand les décharges traversent

les gaz. Précédemment (tome Ier, page 331), en parlant des expériences de M. Delarive sur l'arc voltaïque, nous avons dit qu'autour des électrodes dans l'air, il se produisait des taches ou des anneaux provenant probablement de substances oxydées transportées d'une électrode à une autre. M. Grove, en faisant usage de l'appareil d'induction déjà plusieurs fois cité, et en opérant entre des électrodes de diverses natures dans le vide ou dans les gaz, a obtenu les résultats suivants, qui sont dus aux décompositions chimiques provenant des décharges électriques :

1° On a fait passer la décharge entre une lame de plaqué et une aiguille en acier placées sous une cloche disposée de façon que l'on pouvait raréfier l'air. Un petit flacon plein de potasse fondue servait à absorber la vapeur d'eau. On laissa rentrer dans l'appareil une très-petite quantité d'eau mélangée d'air et d'hydrogène. Lorsque la plaque était positive, il s'y formait en peu d'instants une tache circulaire d'oxyde d'argent, présentant successivement les teintes jaune, orangée et bleue qu'on obtient en iodurant à divers degrés une plaque daguerrienne. Le sens du courant étant renversé, la tache disparaissait, et la surface de l'argent redevenait parfaitement nette; on obtenait toujours les mêmes résultats, à moins qu'il n'y eût une trop grande quantité d'air dans le mélange; dans ce cas, la plaque d'argent s'oxydait, quel que fût le sens de la décharge. Dans la plupart des expériences, la distance de l'aiguille d'acier à la plaque était d'environ 2^{mm},5.

2° Dans l'air raréfié, sans mélange d'hydrogène, l'oxydation avait lieu, quel que fût le sens du courant; mais elle était beaucoup plus rapide lorsque la plaque était positive.

3° Dans l'hydrogène pur raréfié, il ne pouvait y avoir évidemment aucune oxydation; mais, en prolongeant longtemps l'expérience, on voyait la surface de la plaque se dépolir légèrement. Si la plaque était primitivement oxydée, elle se désoxydait rapidement dans l'hydrogène, surtout si elle communiquait au pôle positif.

4° L'aiguille d'acier fut remplacée par des fils de cuivre, d'argent et de platine, sans que les phénomènes parussent sensiblement modifiés.

5° On introduisit dans le récipient une petite quantité d'azote pur. La plaque s'oxydait, lorsqu'elle était positive, aux dépens de l'oxygène de l'air laissé dans le récipient par la raréfaction; la plaque étant négative, la désoxydation avait lieu comme dans l'hydrogène, mais plus lentement.

6° Dans l'azote, aussi complétement privé d'oxygène qu'il était possible, les couleurs dues à l'oxydation ne se manifestèrent pas; il se produisait seulement sur la plaque positive une tache noire, probablement due à la désagrégation de la surface, qui ne disparaissait pas lorsqu'on renversait le sens des décharges. Toutefois l'azote faisait disparaître les taches d'oxyde formées dans d'autres expériences lorsque la plaque était négative.

7° On substitua successivement à la plaque argentée des plaques de bismuth, de plomb, d'étain, de cuivre, de zinc, de fer et de platine. Le bismuth se comporta presque exactement comme l'argent; le plomb s'oxyda aisément, mais il fut difficile de faire disparaître la tache d'oxyde. L'étain, le zinc et le cuivre ne s'oxydèrent que lorsqu'on introduisait une grande quantité d'air, et il fut tout à fait impossible de les désoxyder. Le fer s'oxyda seulement lorsque la pression de l'air était presque égale à celle de l'atmosphère, et il ne se désoxyda pas plus que les trois métaux précédents. Avec le platine, aucune espèce d'effet ne pouvait être observé.

8° On iodura la plaque d'argent, et on la fit communiquer avec le pôle négatif, le récipient ne contenant que de l'hydrogène raréfié. L'iodure se réduisit très-promptement au-dessous de la pointe d'acier. L'appareil d'induction fut remplacé par une machine électrique ordinaire : dans un mélange d'un volume d'hydrogène et de deux volumes d'air, les phénomènes d'induction et de désoxydation se produisirent avec beaucoup de netteté; seulement les dimensions de la tache d'oxyde furent très-petites.

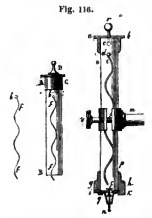
Eudiomètres. On fait usage de la propriété que possède l'étincelle d'enflammer les mélanges gazeux et d'opérer des combinaisons chimiques pour analyser des gaz au moyen des eudiomètres.

Voici le principe sur lequel repose leur mode d'action. Soit un tube de verre fermé par un bout, rempli de mercure et renversé dans un vase contenant le même métal, et dans lequel on introduit deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, de manière à occuper un espace de quelques centimètres; si l'on fait passer dans ce mélange une étincelle électrique entre deux fils de métal traversant le tube, et dont les extrémités soient éloignées de 2 à 3 millimètres, les gaz s'enflamment avec détonation, et il se produit de l'eau. Le mercure remonte à la partie supérieure du tube, dont la paroi intérieure se recouvre d'une couche légère d'eau provenant de la combustion de l'hydrogène. Pour que le tube ne soit pas

brisé par l'effet de l'explosion, on donne à la paroi de 10 à 12 millimètres au moins d'épaisseur.

La forme des eudiomètres et leur construction varient suivant le but que l'on se propose. Nous allons décrire d'abord le plus simple.

Fig. 116.

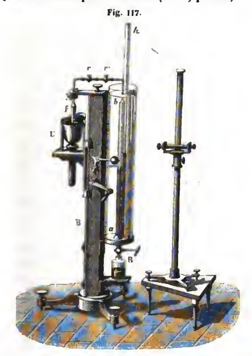


1° AB est un tube de verre très-épais, ouvert en B et C, fermé en haut par une virole en cuivre jaune ou en fer, suivant que l'on veut opérer sur l'eau ou sur le mercure; la virole est surmontée d'une tige D, terminée par une boule de même métal que le bouchon; *ff* est un fil de cuivre ou de fer tourné en spirale, aussi long que le tube et terminé dans le haut par une boule *b*, et qui est placé dans le tube; sa longueur est ordinairement de 1 à 2 décimètres, et son diamètre de 16 à 18 millimètres. Lorsqu'on veut déterminer la combinaison des gaz, on excite une étincelle en D à l'aide d'un électrophore ou d'une machine électrique, et l'étincelle qui éclate en *b* au même instant donne lieu à la combinaison.

2° Cet eudiomètre, modifié par Gay-Lussac constitue l'appareil représenté à droite de la figure, et contient, en outre des parties précédentes, les accessoires que nous allons indiquer. La partie moyenne correspond extérieurement à une sorte de main en métal *m*, destinée à fixer l'instrument pendant l'opération, et terminée par une virole brisée que la vis *v* presse contre l'eudiomètre. A la partie inférieure se trouve une virole *gh*, destinée à donner de la solidité à l'appareil. On fixe à cette virole, au moyen d'une vis *q*, une plaque *ik* mobile autour de la vis; cette plaque est percée à son centre d'une ouverture conique, fermée par une soupape qui, lors de son mouvement, est maintenue par la tige *mn*, et dont la petite goupillo fixe l'étendue de l'ascension. Enfin, pour que la plaque IK ait plus de solidité, elle entre dans une petite échancrure *k* pratiquée dans le prolongement *l* de la virole *gh*. Au moment de l'explosion, la soupape, pressée de haut en bas, reste évidemment fermée; mais, aussitôt qu'il se fait un vide dans l'eudiomètre, l'eau soulève la soupape et vient le remplir. Au moyen de cette disposition, on évite la rentrée de l'air quand l'explosion se manifeste.

M. Regnault a construit un eudiomètre d'une grande précision représenté fig. 117, et fondé sur la détermination des forces élastiques des gaz sur lesquels on opère. Nous extrayons de l'ouvrage de M. Regnault la description suivante (t. IV, p. 495) :

Fig. 117.



« L'appareil se compose de deux parties que l'on peut réunir et séparer à volonté. La première, le *mesureur*, sert à mesurer le gaz dans des conditions déterminées de température et d'humidité; dans la seconde, on soumet le gaz aux divers réactifs absorbants; nous lui donnerons, à cause de cela, le nom de *tube laboratoire*.

« Le mesureur se compose d'un tube *ab* de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, divisé en millimètres, et terminé en haut par un tube capillaire recourbé *bcr'*. L'extrémité inférieure de ce tube est mastiquée dans une pièce en fonte ... à deux tubulures, ..., et munie d'un robinet R. Dans la seconde tubulure est mastiqué un tube droit *h*, ouvert aux deux bouts, de même diamètre que le tube *ab*, et divisé également en millimètres. Le robinet R est

à trois voies ..... On peut donc établir à volonté les communications entre les deux tubes *ab*, *h*, ou faire communiquer seulement avec l'extérieur l'un ou l'autre de ces tubes.

« L'ensemble des deux tubes verticaux et de la pièce en fonte forme un appareil manométrique renfermé dans un manchon de verre cylindrique ... rempli d'eau, que l'on maintient à une température constante pendant toute la durée d'une analyse. La température est donnée par un thermomètre. L'appareil manométrique est fixé sur un support en fonte muni de vis calantes.

« Le tube laboratoire se compose d'une cloche de verre *f* ouverte par le bas, et terminée en haut par un tube capillaire recourbé *rf*. Cette cloche plonge dans une petite cuve à mercure U en fonte de fer .... La cuvette U est fixée sur une tablette que l'on peut faire monter à volonté le long du support vertical, au moyen de la crémaillère qui engrène avec le pignon denté mis en mouvement à l'aide de la manivelle B. Le rochet *k* permet d'arrêter la crémaillère, et, par suite, la cuve U dans l'une quelconque de ses positions. Un contre-poids fixé au rochet facilite la manœuvre; suivant qu'on le tourne d'un côté ou de l'autre, le rochet engrène ou n'engrène pas avec le pignon.

« Les extrémités des tubes capillaires qui terminent le laboratoire et le mesureur sont mastiquées dans deux petits robinets en acier *r*, *r'*, dont les extrémités rodées s'ajustent exactement l'une sur l'autre....

Le tube laboratoire est maintenu dans une position verticale invariable au moyen d'une pince *u*, garnie intérieurement de bouchons, et que l'on ouvre ou ferme facilement quand on veut ôter le tube ou le mettre en place. Le mesureur *ab* est traversé vers *b*, par deux fils de platine opposés, dont les extrémités s'approchent à une distance de quelques millimètres à l'intérieur de la cloche, et dont les autres extrémités sont fixées avec un peu de cire sur le bord inférieur du manchon. C'est à l'aide de ces fils que l'on détermine le passage de l'étincelle électrique dans la cloche; l'eau du manchon n'y fait pas obstacle, si l'on provoque l'étincelle avec une bouteille de Leyde. »

Il est facile, à l'aide des tubes manométriques, de connaître exactement les volumes de gaz avant et après l'expérience, et d'en déduire l'analyse du mélange sur lequel on opère; la lunette placée à côté de l'eudiomètre permet d'estimer exactement les positions des extrémités des colonnes mercurielles. Nous renvoyons au traité

de chimie de M. Regnault pour tous les détails des opérations.

Action des étincelles et des décharges sur les liquides. Les effets dus à l'électricité statique présentent, dans quelques circonstances, des différences avec ceux que l'on obtient à l'aide des appareils voltaïques ordinaires : en faisant usage des courants, et en opérant avec de l'eau et deux lames de platine, le gaz oxygène se dégage au pôle positif, le gaz hydrogène au pôle négatif, comme on le verra plus loin; mais il n'en est pas toujours de même avec l'électricité libre. Wollaston, pour décomposer l'eau avec l'électricité statique, a opéré comme il suit: on introduit des fils très-fins d'or ou de platine dans des tubes capillaires de verre dont les extrémités sont ramollies à la lampe pour que le métal s'applique exactement sur le verre, et l'on coupe la portion du fil en dehors de la partie fondue, de manière à n'apercevoir à la loupe qu'un point métallique. On place deux de ces tubes dans un vase rempli d'eau, de telle manière que les deux pointes métalliques soient très-rapprochées l'une de l'autre; un des fils est mis en communication avec le sol, et l'autre avec un conducteur métallique placé à peu de distance du conducteur d'une machine électrique dont on tire des étincelles: on aperçoit aussitôt aux deux pointes de métal un dégagement de très-petites bulles de gaz que l'on recueille dans des éprouvettes remplies d'eau; on trouve que lorsque l'électricité a une très-forte tension, le volume de gaz du côté négatif est double de celui obtenu du côté positif, comme dans les décompositions avec les appareils voltaïques. L'eau a donc été complétement décomposée. Cette décomposition est d'autant plus rapide que la ténuité des pointes est plus grande; il faut donc suppléer à la discontinuité de l'action par une très-forte tension; quand elle est moindre, les deux gaz se dégagent quelquefois à chaque pointe: dans ce cas, les surfaces décomposantes sont, de chaque côté, l'une la pointe, l'autre le liquide adjacent; les deux gaz sont alors mélangés.

Fig. 118.

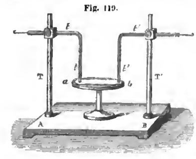
On peut décomposer de la même manière des dissolutions salines, et accuser avec des papiers à réactif la présence des acides et des alcalis aux deux pointes. Au surplus, M. Faraday a analysé comme il suit les effets chimiques produits dans cette circonstance :

Ayant pris une bande de papier tournesol et une autre de papier curcuma, il les humecta avec une solution de sulfate de soude et

les unit par un de leurs bouts. Un fil de platine en relation avec le conducteur d'une machine électrique communiquait avec le papier tournesol, et un autre fil, en relation avec le sol représentant le pôle négatif, touchait au papier de curcuma; quelques tours de la machine suffirent pour montrer sur ces papiers les mêmes effets que ceux que l'on obtient avec l'électricité voltaïque. Les effets furent encore les mêmes en éloignant les deux bandes de papier et les faisant communiquer au moyen d'un fil de métal. La pointe négative de l'appareil, ainsi que le papier de curcuma ayant été enlevés, la pointe positive fut laissée en contact avec le papier tournesol, et l'on toucha ce dernier avec un conducteur humide que l'on tenait à la main. Le papier tournesol fut encore rougi. Le bout du conducteur humide, au lieu d'être tenu dans la main, fut suspendu dans l'air au moyen d'un tube de verre: le papier fut encore rougi; dans ce cas, l'air formait évidemment le second pôle ou la seconde surface décomposante. On peut donc opérer une décomposition chimique en se servant, pour transmettre l'électricité, non-seulement de deux lames de métal, mais encore d'une lame de métal et d'un liquide, de deux liquides, d'un métal et de l'air, ou d'un liquide et de l'air.

Pour produire ces différentes réactions, on peut faire usage de l'appareil représenté ci-contre. Les tiges *t*, *t'* sont des tubes de verre recourbés, dans l'intérieur desquels se trouve un fil de platine dont l'extrémité seule dépasse chaque tube de verre, et préparés comme dans la figure 118. T, T' sont des supports isolants; *ab* un petit support en verre sur lequel on place les papiers ou substances sur lesquelles on veut faire agir l'électricité libre. Les tiges *t* et *t'* peuvent s'approcher ou s'éloigner du support *ab*.

Fig. 119.



On peut opérer la décomposition des liquides en se servant de l'appareil d'induction déjà cité plusieurs fois, et qui est éminemment propre à fournir pendant quelque temps une certaine quantité d'électricité de tension. En décomposant l'eau de cette manière, les extrémités des conducteurs préparés à la Wollaston sont lumi-

neuses. De plus, on obtient, aux deux pôles, des mélanges détonants, tantôt avec un excès d'hydrogène, tantôt avec un excès d'oxygène. On peut expliquer ce résultat en remarquant que la décomposition se fait par décharges, et que par conséquent elle doit donner simultanément en des points très-voisins les deux gaz résultant de la décomposition de l'eau.

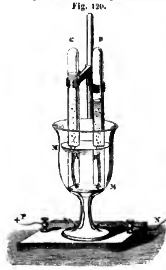
M. Masson, en opérant la décomposition de l'eau, et en prenant pour conducteurs polaires un conducteur en pointe et un autre conducteur terminé par une boule de platine de 1 à 2 millimètres, a vu la pointe lumineuse devenir le siége d'une décomposition abondante; sur la boule le gaz se dégageait à peine. M. Grove avait observé le même fait en opérant avec une lame métallique. Le gaz dégagé à la pointe est un mélange d'oxygène et d'hydrogène, avec un excès de l'un ou de l'autre, suivant qu'elle est positive ou négative; la boule donne du gaz pur qui dépend de sa position polaire. Si l'on met la pointe hors du liquide et dans l'air de manière à obtenir une série d'étincelles, la boule plongée dans le liquide le décompose à peine, et donne de l'hydrogène ou de l'oxygène, selon qu'elle est négative ou positive.

L'alcool ordinaire présente les mêmes phénomènes que l'eau. La décomposition est nulle sur la boule si elle est positive, l'oxygène se combinant probablement avec l'un des principes de l'alcool; elle est très-faible si la boule est négative; le gaz obtenu paraît formé d'hydrogène bicarboné. M. Masson cite à ce sujet l'expérience suivante : on peut dans l'alcool éloigner les tiges métalliques polaires qui touchent avec les extrémités de l'appareil d'induction jusqu'à ce qu'on ne voie plus de bulles gazeuses sur les tiges; cependant l'électricité passe sans étincelle, puisque la masse d'alcool finit par s'échauffer jusqu'à l'ébullition ; ainsi, dans ce cas, aucune décomposition chimique n'ayant lieu, il semble que l'électricité traverse le liquide sous forme de décharge obscure, ou bien comme elle le ferait en parcourant un conducteur métallique : si cela avait lieu ainsi, l'effet serait dû à la haute tension de l'électricité.

Décompositions produites dans les liquides par les courants électriques. Les décompositions électro-chimiques au moyen de la pile s'observent dans un grand nombre de circonstances, et constituent aujourd'hui l'une des parties les plus importantes des sciences physico-chimiques. Ces décompositions sont soumises du reste à des lois que nous indiquerons plus loin.

Un des exemples les plus remarquables de décomposition que l'on puisse citer en premier lieu est la décomposition de l'eau.

Fig. 120.



Dans un vase MM' terminé à sa partie inférieure en forme d'entonnoir, et fermé par en bas en M' à l'aide d'un liége mastiqué, on fait pénétrer deux lames ou deux tiges en platine A, B. On peut mettre ces tiges en relation avec les deux pôles P et N d'une pile voltaïque. On place dans le vase de l'eau rendue conductrice en l'acidulant par l'acide sulfurique. Si l'on fait passer dans le circuit le courant provenant d'une pile à acide nitrique de 10 éléments, par exemple, aussitôt on voit autour des électrodes de platine des gaz se dégager en abondance. En les recueillant dans des éprouvettes C, D, on reconnaît qu'il se dégage deux volumes de gaz hydrogène au pôle négatif pour un volume de gaz oxygène qui se développe au pôle positif. Ainsi l'eau est décomposée en ses deux éléments, car on sait qu'elle est formée par la combinaison de deux volumes de gaz hydrogène et d'un volume de gaz oxygène.

Il faut que l'eau soit acidulée ou rendue conductrice par la présence d'un sel pour que l'on observe un dégagement de gaz. Si l'on employait l'eau distillée, ce liquide étant mauvais conducteur, la décomposition serait très-faible et ne commencerait à être appréciable qu'en se servant d'une pile composée d'un grand nombre d'éléments ; mais aussitôt qu'on verse quelques gouttes d'acide sulfurique, d'acide phosphorique, d'une dissolution de sulfate de potasse, etc., les gaz se dégagent en abondance aux deux pôles.

Ainsi les courants électriques, comme l'électricité libre, décomposent l'eau, mais avec une rapidité et une intensité beaucoup plus grandes. Les dissolutions salines, les sels en fusion, peuvent être également décomposés ; nous citerons, pour le prouver, les expériences suivantes :

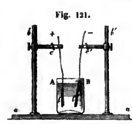


Fig. 121.

Si l'on met dans une vase AB une dissolution saturée de sulfate de cuivre, et qu'on y fasse passer un courant électrique à l'aide de deux lames *l*, *l'* de platine, on a un dépôt de cuivre métallique sur la lame négative, et on aperçoit des bulles de gaz oxygène qui se dégagent à l'autre pôle.

Des dissolutions de nitrate de plomb, d'argent, de chlorure d'or, etc., donnent également des dépôts métalliques au pôle négatif.

Si l'eau renferme du sulfate de potasse ou de soude, non-seulement l'eau est décomposée, mais encore le sel l'est également. On peut le démontrer de la manière suivante : on prépare un mélange

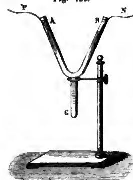
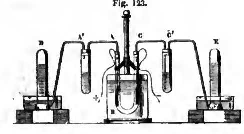


Fig. 122.

d'une dissolution de sulfate de soude ou de potasse, et d'une infusion de choux rouge, qui est bleuâtre dans les conditions normales. On met ce liquide dans un tube en U à trois branches ACB, de la forme indiquée dans la figure 122, et l'on plonge dans les deux branches A et B deux fils de platine en relation avec les pôles d'une pile. Au bout de quelque temps, on voit le liquide rougir du côté positif A, et verdir du côté négatif B; dans le tube inférieur C le liquide qui n'est pas traversé par le courant électrique reste bleu. Ces changements de couleur indiquent que de l'acide sulfurique se transporte au pôle positif tandis que de la potasse ou de la soude est mise à nu au pôle négatif.

On peut citer encore la décomposition de la dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, qui donne en même temps un moyen d'analyser ce gaz. On emploie avec avantage pour l'effectuer l'appareil suivant, analogue à celui de la fig. 92, tome I, page 297 :

Fig. 123.



ABC est un tube en U bouché à l'aide de bouchons de liége, et contenant dans une moitié de sa longueur de l'acide chlorhydrique du commerce. Deux lames de platine en relation avec une pile servent à la décomposer. Des tubes amènent les gaz provenant de la décomposition dans des éprouvettes placées sur de l'eau saturée de sel marin. Du moment que le courant électrique traverse le liquide, on voit des gaz se dégager des deux côtés : de l'hydrogène au pôle négatif; du chlore (mélangé de quelques produits chlorés) au pôle positif.

Lois des décompositions électro-chimiques. On pourrait multiplier les exemples, et, en prenant des précautions convenables, ainsi qu'on le verra dans la suite de ce chapitre, on trouverait que cette action décomposante est générale quand l'électricité peut traverser les dissolutions. Tous les corps ne conduisent pas l'électricité au même degré, nous citerons les huiles essentielles, l'alcool anhydre, l'éther, etc., qui se comportent comme isolants; les courants électriques ne les traversant pas sensiblement, on n'observe pas de décomposition. Quand on opère sur des dissolutions salines, il y a en général décomposition, mais les produits varient, ainsi qu'on le verra plus loin.

Lorsque les sels sont en fusion ignée, ils se décomposent assez généralement alors qu'ils ne sont pas décomposés à l'état solide, car la chaleur augmente leur pouvoir conducteur (voir tome I[er], page 88); dans ce cas, la décomposition se fait aussi bien et même mieux qu'à l'aide des dissolutions aqueuses; on peut citer, comme exemples, le chlorure de plomb, le nitrate d'argent, etc. La potasse elle-même peut être décomposée, et c'est même par la décomposition électro-chimique de la potasse que Davy a découvert le potassium et les métaux des terres; mais nous reviendrons sur la préparation de ces corps.

Il y a des composés liquides, tels que le perchlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, etc., qui ne sont pas sensiblement conducteurs, et qui par conséquent ne sont pas décomposés électro-chimiquement. On remarque en général que ces corps sont des combinaisons dans lesquelles les équivalents ne sont pas égaux ou ne se trouvent pas dans des rapports simples.

Toutes les fois que la décomposition électro-chimique a lieu, on observe les deux lois fondamentales suivantes :

1° L'hydrogène, les métaux, les bases, sont transportés au pôle négatif; l'oxygène, les acides, sont transportés au pôle positif.

2° Les décompositions se font toujours en proportions définies.

Dans la théorie du dualisme de Lavoisier, on voit, d'après la première loi, d'où viennent les dénominations de corps électro-positifs et de corps électro-négatifs. Si l'on suppose que les éléments ont une électricité propre, les premiers doivent se transporter au pôle négatif, et les seconds au pôle positif, lors de la décomposition électro-chimique.

Dans les liquides, les dissolutions décomposées, il peut se produire des effets très-complexes; nous avons supposé, dans les expériences précédentes, que les lames décomposantes étaient de platine ou d'or, c'est-à-dire inoxydables; mais, quand elles sont attaquées par les éléments transportés par l'effet du courant, il se forme alors une foule de réactions qui dépendent de la nature de ces éléments. Si, par exemple, pour décomposer l'eau, on prend pour lame positive une lame de zinc, l'oxygène qui arrive sur ce métal se combine avec lui, et il n'y a aucun dégagement de ce gaz; il peut se manifester alors des produits secondaires qui masquent en apparence les effets de la décomposition électro-chimique. Nous mentionnerons encore à ce sujet les résultats suivants : quand on opère avec de l'eau distillée dans des vases en verre, on obtient, sur les lames décomposantes, du chlore, et de la soude provenant du chlorure de sodium employé comme fondant dans la fabrication du verre (Davy). Avec des vases d'or, il n'en est plus ainsi; mais dans ce cas, quand l'eau n'est pas exempte d'air, on obtient du nitrate d'ammoniaque par suite de la production d'acide nitrique au pôle positif résultant de la réaction de l'oxygène sur l'azote de l'air, et d'ammoniaque au pôle négatif, résultant de la réaction de l'hydrogène sur l'azote. On voit, par là, que les principes constituants des vases sont enlevés par l'action décomposante du courant; il est probable que cet effet est dû à ce que l'eau dissout des quantités très-minimes de la matière du vase, qui est sans cesse décomposée par l'électricité.

Lorsque l'on décompose l'eau dans un appareil ordinaire, si l'on mesure avec soin les gaz dégagés dans différentes conditions de température, et en variant l'étendue des électrodes, on arrive à reconnaître que les proportions des deux gaz dégagés ne sont pas les mêmes, et c'est en général l'oxygène qui fait défaut. En effet, la décomposition de l'eau acidulée est toujours accompagnée d'ozone et d'eau oxygénée. L'ozone se forme en quantité trop petite pour exercer une influence appréciable sur les mesures des gaz; au contraire, l'eau oxygénée retient une proportion notable de l'oxygène

développé par la décomposition de l'eau. Cette proportion est d'autant plus grande que la température est plus basse, et que l'on emploie pour électrode positive un fil de platine. Dans des expériences faites par M. Meidinger, le dégagement de l'oxygène sur un fil dans l'eau acidulée, a pu être réduit au $\frac{1}{3}$ de l'équivalent de l'hydrogène dégagé.

En outre, une fois l'eau oxygène formée, l'hydrogène qui se dégage peut être absorbé par le liquide, et son volume peut alors diminuer. Quand on veut recueillir la plus grande partie des gaz provenant de la décomposition de l'eau, il faut donc prendre des fils pour électrodes et opérer en élevant un peu la température. Du reste, à propos des voltamètres, nous donnerons encore quelques indications sur ce sujet.

Pour analyser les différents effets qui peuvent se présenter, nous allons étudier dans la décomposition électro-chimique l'influence,

1° De la température;

2° Du dissolvant;

3° Du composé dissous;

4° Des éléments séparés réagissant sur l'eau ou sur le dissolvant;

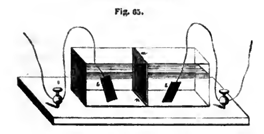
5° Des électrodes;

6° De l'intensité du courant.

Influence de l'élévation de la température. L'élévation de température favorise singulièrement la décomposition électro-chimique par cela même que la conductibilité des liquides est augmentée dans une assez forte proportion (voir tome I[er], page 93). Aussi l'eau dont on élève la température, les dissolutions salines chaudes, etc., sont plus promptement décomposées par le courant qu'à la température ordinaire.

Influence du dissolvant. Le dissolvant peut être seul décomposé dans la réunion de deux corps, quoique chaque corps ne conduise pas l'électricité ou la conduise mal. On ne peut citer aucun exemple plus frappant de ce fait que ce qui se passe avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique. L'eau pure n'est que faiblement décomposée à cause de sa résistance au passage du courant électrique; l'acide sulfurique est dans le même cas; le mélange des deux corps, c'est-à-dire l'eau acidulée, est décomposé facilement, mais il n'y a d'apparent que la décomposition de l'eau, puisque le soufre ne se dépose pas et que l'acide sulfurique n'est pas altéré. On peut mentionner à cette occasion une observation de M. Daniel, qui sera invoquée plus loin: en opérant la décomposition de l'eau acidulée dans un vase

Fig. 65.



séparé en deux compartiments par une cloison en baudruche, et chaque électrode plongeant dans un compartiment, M. Daniel a vu l'eau acidulée augmenter d'acidité au pôle + et diminuer au pôle —, ce qui semblait indiquer qu'un hydrate d'acide sulfurique était décomposé par le courant ; nous parlerons plus loin de cet effet, qui pourrait provenir d'un transport inégal des substances au travers de la cloison sous l'influence de l'électricité.

Influence du composé dissous. Dans les dissolutions salines le dissolvant peut être décomposé seul, et d'autres fois le dissolvant peut l'être en même temps que le sel dissous; ces effets dépendent de la nature de la substance et de la proportion dans laquelle il se trouve.

Quant à l'influence de la nature du dissolvant, elle est évidente; nous allons en citer quelques exemples. En général, les chlorures sont seuls décomposés (chlorure d'or, de cuivre, d'étain, d'antimoine, etc.); mais quelquefois l'eau l'est en même temps (sulfate de soude, etc.). Les composés iodurés sont ceux qui cèdent le plus facilement à l'action des forces électriques; on se sert habituellement de bandes de papier ioduré et amidonné pour le démontrer; un seul élément de pile suffit pour décomposer l'iodure de potassium et mettre l'iode à nu, dont la présence est rendue manifeste par sa combinaison avec l'amidon, donnant lieu à une coloration bleue.

Influence des éléments séparés. Lorsqu'on décompose l'eau, l'oxygène se dégage au pôle positif, et l'hydrogène au pôle négatif; ces deux gaz étant à l'état naissant, si elle renferme en dissolution des substances oxydables ou réductibles, l'oxygène ou l'hydrogène sont absorbés, et alors on ne trouve plus deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène. C'est là une des causes d'erreur dans l'appréciation des gaz ou des produits recueillis aux deux pôles, dont on ne tient pas toujours compte. L'action des éléments déposés aux pôles, alors qu'ils sont à l'état naissant, sur les substances en dissolution, donne naissance à des produits secondaires très-

variés, qui sont du ressort de la synthèse électro-chimique, et que nous étudirons dans les chapitres suivants.

Les corps qui sont en dissolution dans l'eau peuvent aider à sa décomposition, suivant qu'ils ont de l'affinité pour l'hydrogène ou l'oxygène. On peut le prouver en plaçant de l'eau dans un vase semblable à celui représenté figure 120, les deux lames décomposantes étant en platine. A l'aide d'un seul couple à la Wollaston, l'eau même acidulée n'est pas décomposée; mais si ce liquide tient en dissolution du chlore, aussitôt on voit apparaître au pôle positif du gaz oxygène; le gaz hydrogène qui se porte au pôle négatif se combine avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique. Ainsi l'addition de chlore a suffi pour permettre à un couple ordinaire de décomposer l'eau avec dégagement de gaz. Le même effet se produit en dissolvant dans l'eau du protosulfate de fer ou une substance avide d'oxygène; dans ce cas, un seul couple peut décomposer l'eau, mais c'est le gaz hydrogène que l'on voit apparaître au pôle négatif, au lieu de gaz oxygène au pôle positif, comme dans l'expérience précédente (E. Becquerel).

Ces résultats peuvent s'expliquer en se reportant à ce que nous avons dit à propos de la conductibilité. La résistance au passage du platine dans le liquide par suite de la présence des gaz, quand on agit avec l'eau ordinaire, est cause que le circuit a une faible conductibilité, et qu'il naît un couple à gaz agissant en sens inverse du couple voltaïque employé (voir tome Ier, page 202); en effet, un galvanomètre introduit dans le circuit indique une déviation qui va sans cesse en diminuant jusqu'à une certaine limite. Mais quand on ajoute du chlore ou du protosulfate de fer, ou une substance avide d'hydrogène ou d'oxygène, alors cet effet cesse, et l'intensité électrique du couple est suffisante pour décomposer l'eau.

Avec des solutions aqueuses de brome, il faut ajouter une certaine quantité de sel marin ou d'acide sulfurique, pour décomposer l'eau; avec l'eau iodurée, malgré l'addition du sel ou de l'acide, on n'obtient aucune trace de décomposition avec un seul couple voltaïque simple; cette différence mérite d'être signalée.

Quand on opère comme il précède avec le chlore, le brome et l'iode, il y a aussi de l'oxygène absorbé par l'action des substances dissoutes; on peut même, en opérant convenablement, connaître les rapports des volumes de gaz absorbés par ces différents corps, rapports qui suivent le degré d'affinité de ces substances pour l'oxygène et l'hydrogène.

Voici comment on a opéré : quatre appareils décomposants, disposés comme l'indique la figure 120, et renfermant, le premier une solution aqueuse de chlore, le second une solution aqueuse de brome, le troisième une solution aqueuse d'iode, le quatrième de l'eau acidulée, ont été mis en relation entre eux avec un appareil voltaïque. On verra plus loin que, d'après cette disposition, en faisant passer le même courant dans les quatre appareils, on doit avoir la même quantité de gaz aux électrodes. La pile était chargée faiblement, afin que les gaz, en se dégageant très-lentement sur les lames de platine, eussent le temps de réagir à l'état naissant sur les gaz dissous dans l'eau, qui venaient successivement se présenter aux électrodes. Dans une expérience, la pile ayant fonctionné pendant trois heures, il ne s'était dégagé dans l'eau acidulée qu'environ 1 centimètre cube de gaz hydrogène, et $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'oxygène ; la même quantité d'eau, correspondant à ces gaz, avait dû être décomposée dans les autres vases. Si donc, l'on retranche le volume des gaz dégagés dans les trois premiers vases, du volume de l'hydrogène et de celui de l'oxygène recueillis dans le quatrième, on a la quantité de gaz absorbée :

	GAZ DÉGAGÉ.		GAZ ABSORBÉ.		RAPPORT DES GAZ ABSORBÉS AUX GAZ DÉGAGÉS DANS LE VOLTAMÈTRE	
	Oxygène.	Hydrogène.	Oxygène.	Hydrogène.	pour l'oxygène.	pour l'hydrogène.
	vol.	vol.	vol.	vol.	vol.	vol.
Eau acidulée..	7,25	14,5	»	»	»	»
Eau chlorurée.	6,25	2	1	12,5	0,138	0,862
Eau bromurée.	4,5	4	2,75	10,5	0,379	0,724
Eau iodurée. ..	4	11	3,25	3,5	0,448	0,242

Si l'on fait dégager les gaz rapidement, les rapports consignés dans les deux dernières colonnes ne sont plus les mêmes.

Les nombres placés dans les dernières colonnes multipliés par 1000, donnent les rapports des proportions de gaz hydrogène et oxygène absorbés par le chlore, le brome et l'iode, et indiquent le plus ou moins d'affinité de ces substances entre elles. Plusieurs expériences ont conduit aux moyennes suivantes (E. Becquerel) :

	Hydrogène.	Oxygène.
Chlore........	922	169
Brome........	712	380
Iode..........	212	469

On a voulu fonder sur cette propriété un mode de décompesor l'eau à l'aide d'un courant électrique de façon à utiliser le gaz hydrogène pour l'éclairage et à absorber l'oxygène; dans ce cas, on emploie pour substance dissoute un mélange d'eau, d'acide sulfurique et de substances organiques capables d'absorber l'oxygène au moment où il se dégage.

Influence des électrodes. Electrode soluble. Les lames métalliques qui servent à transmettre les courants dans les dissolutions, suivant leur nature, peuvent influer sur les effets observés. Si ces lames ou ces électrodes sont inoxydables, et servent à décomposer l'eau, les gaz peuvent se dégager facilement (exemple: platine, or, charbon ou plombagine). Si elles sont oxydables, au pôle négatif il n'y a aucune action chimique; mais au pôle positif elles sont attaquées par l'oxygène et par les acides transportés. De là de nouveaux composés qui restent sur les lames ou se dissolvent suivant qu'ils sont solubles ou insolubles; ces composés peuvent réagir en outre sur la dissolution et les substances contenues, et donner lieu à des produits secondaires.

Cependant, même quand on opère avec des lames inoxydables, on peut avoir des produits secondaires, attendu que les gaz transportés, étant à l'état naissant, sont doués d'une activité chimique plus énergique que lorsqu'ils sont préparés par les procédés ordinaires et recueillis dans des vases. Lorsque l'on opère la décomposition de l'eau avec des lames de platine, l'étendue des électrodes exerce une influence sur les produits secondaires formés : en effet, les expériences que nous avons citées, page 21, montrent qu'avec des plaques de platine on obtient moins de gaz qu'avec des fils; de l'eau oxygénée se forme alors plus facilement. En outre de cela, dans certaines conditions, les lames peuvent être attaquées; c'est ainsi qu'une électrode positive de platine est attaquée dans l'acide chlorhydrique par le chlore transporté, alors que le chlore, dans les conditions ordinaires, est sans action sur elle; elle donne du chlorure de platine qui reste en dissolution.

Cette action, produite à l'électrode positive, quand elle est formée d'un métal oxydable, donne lieu à un effet qui a été mis à profit en galvanoplastie et dans les applications électro-chimiques de l'électricité. Ainsi, supposons que, dans un vase disposé comme dans la figure 121, page 19, on décompose une dissolution de sulfate de cuivre avec deux lames de cuivre pour électrode. La lame négative se recouvrira de cuivre; la lame positive recevra de l'oxygène

et de l'acide sulfurique, et donnera lieu à du sulfate de cuivre qui se dissoudra; de sorte que, si la lame négative augmente de poids, la positive diminuera dans la même proportion. Si l'action était aussi simple qu'elle paraît l'être de prime abord, la perte de poids de la lame positive devrait être égale à l'augmentation de poids de la lame négative; mais, en cherchant à vérifier ce résultat par l'expérience, on trouve des différences provenant d'actions secondaires, de sous-sels qui se forment au pôle positif, de mélanges d'oxyde avec le métal qui se précipite au pôle négatif, et probablement de ce qu'une petite portion d'acide sulfurique est décomposée.

Si, d'après ce principe, dans une solution d'argent soumise à la décomposition électro-chimique, on prend pour électrode soluble une lame d'argent, dans une solution d'or une lame d'or, et en général une lame de même métal que celui qui forme la base du sel dissous, on peut maintenir la solution à peu près au même degré de saturation.

Nous allons citer ici quelques expériences faites avec le sulfate de cuivre et des électrodes en cuivre, non-seulement pour montrer la nature des effets qui peuvent se produire, mais encore à raison de leur importance dans les applications galvanoplastiques que nous aurons à exposer plus loin.

Les personnes qui se sont occupées de dépôts galvaniques en cuivre ont remarqué toutes que la perte de poids de l'électrode positive dans le sulfate de cuivre du commerce ou acidulé était un peu supérieure au poids du cuivre déposé à l'autre pôle; M. Jacobi a mis ce fait hors de doute, mais sans montrer quelle en était la cause.

Des expériences ont été faites simultanément avec des dissolutions de sulfate de cuivre de commerce, du sulfate de cuivre acidulé par l'acide sulfurique au $\frac{1}{20}$, de sulfate de cuivre pur cristallisé plusieurs fois, et de sulfate mis en digestion à froid avec du carbonate de cuivre, afin de le rendre neutre; on a agi avec un nombre de couples de Bunsen variant de 1 à 10 éléments, et les poids de cuivre déposé ont varié de 1 gramme à 15 grammes; on a obtenu les résultats suivants (E. Becquerel):

1° Avec la dissolution saturée de sulfate de cuivre acidulé au $\frac{1}{20}$ la perte du poids au pôle + à l'électrode en cuivre est toujours supérieure à l'augmentation de poids au pôle —. Cette différence a varié entre 2 et 5 centièmes du poids du dépôt (en moyenne, 0,033); on avait eu soin, pour éviter l'altération du cuivre, de sécher les électrodes dans le vide, après les avoir retirées de la dissolution.

2° Avec la dissolution de sulfate de cuivre du commerce, la perte de poids de l'électrode positive en cuivre a toujours été supérieure à l'augmentation de poids de l'électrode négative, et cette différence a varié de $\frac{1}{2}$ centième à 4 centièmes du poids du dépôt (en moyenne, 0,027).

3° Avec la dissolution de sulfate de cuivre pur, la perte au pôle positif a encore été supérieure au gain au pôle négatif, mais seulement d'une quantité variable entre 4 millièmes et 13 millièmes du dépôt (en moyenne, 0,008).

4° Avec la dissolution de sulfate de cuivre neutralisée à froid par le carbonate, la perte au pôle + a été tantôt supérieure, tantôt inférieure au dépôt au pôle —, mais les différences n'atteignaient pas $\frac{1}{100}$ du poids du dépôt. En moyenne, la perte de poids a été inférieure au poids du dépôt de quelques millièmes seulement.

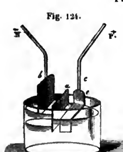
On doit faire remarquer, comme nous aurons occasion de le dire plus tard, que les dépôts dans les deux premières dissolutions (acides et ordinaires) étaient à grains très-fins et cohérents, ces dépôts pouvant s'enlever en lames; tandis que dans les deux dernières (pure et neutre), le cuivre était cristallisé et les grains avaient peu d'adhérence entre eux.

Mais les expériences, surtout avec la quatrième disposition, laissent à désirer en ce sens qu'au pôle positif il se détache des lamelles noirâtres provenant de la formation de sous-sel de cuivre; cela n'a pas lieu dans les premières, à cause de l'acidité de la dissolution. En outre, dans cette même dissolution neutre (quatrième), le dépôt cuivreux négatif est rosé et contient probablement du protoxyde, car, chauffé dans l'hydrogène, il perd un peu de son poids. Néanmoins, si l'on s'en rapporte aux résultats donnés par les trois premiers liquides, on peut admettre que la différence de la perte de poids de l'électrode soluble positive en cuivre tient principalement à l'acidité du liquide, puisque le sulfate de cuivre du commerce est toujours acide, et qu'avec le sulfate pur cette différence est très-faible.

Ces résultats, qui n'ont pas encore été publiés, donnent un exemple de l'influence des liquides et des électrodes sur les effets produits et sur la cohésion du dépôt.

Emploi des liquides comme électrodes. Non-seulement les métaux, le charbon, peuvent servir d'électrodes, mais encore les dissolutions elles-mêmes. L'expérience suivante, due à M. Faraday, montre dans quelles conditions on observe ces effets:

Fig. 124.



On prend un bocal en verre d'un décimètre de diamètre et d'un décimètre environ de profondeur ; une lame de mica *a* est fixée à la partie supérieure, de manière à ce qu'elle descende à 27^{mm} au-dessous du bord et puisse être entourée de liquide des deux côtés; une lame de platine *c*, large de 80^{mm}, est placée également dans le vase à peu de distance du mica, et retenue au moyen d'une petite lame de verre, afin de prévenir les mouvements qui pourraient survenir dans le liquide par le dégagement du gaz. On verse ensuite dans ce vase avec soin une solution de sulfate de magnésie jusqu'au-dessus du petit bord de la lame de mica, en évitant que le verre ou le mica, sur le côté opposé, soit mouillé par la solution au-dessus de son niveau. Un morceau de liége poli, mouillé préalablement avec de l'eau distillée est posé légèrement sur la solution du côté sec, et l'on verse doucement dessus de l'eau distillée à la hauteur environ de 27^{mm}, jusqu'à ce qu'elle touche à peu près le sommet du verre. Par ce moyen, la solution de sulfate de magnésie occupe la partie inférieure du bassin ainsi que la partie supérieure à droite ; mais, à raison du diaphragme, une couche d'eau repose sur la solution du côté *b*. Une seconde lame de platine *b* est placée sur la surface de l'eau, avec une inclinaison suffisante pour que les gaz dégagés puissent être recueillis. L'extrémité *c* est mise en communication avec le pôle positif d'une pile de 40 paires, et le pôle négatif avec l'extrémité *b*. La décomposition commence aussitôt ; elle est d'abord très-faible, à cause de la mauvaise conductibilité de l'eau ; peu à peu la magnésie apparaît au pôle négatif, non pas sur la lame de platine *b*, mais sur la surface de contact de l'eau et de la solution de sulfate de magnésie, tandis que la lame ne donne aucune trace de magnésie à l'aide du papier de curcuma ; la magnésie est donc restée entière à la surface des deux liquides. La lame *c*, au contraire, donne la réaction acide. Cette expérience montre que la décomposition s'opère aussi bien sur la surface de l'eau qui est conductrice, mais qui ne dissout pas la magnésie, qu'à la surface des lames métalliques.

On peut opérer d'une manière plus simple avec un tube en U, dans l'une des branches duquel l'on verse d'abord une solution de sulfate de magnésie, et dans l'autre de l'eau seulement. On plonge

dans chacune des branches une lame de platine que l'on met en communication avec l'un des pôles d'une pile; on observe alors les effets précédemment décrits.

On est à même maintenant d'expliquer les effets de décomposition produits quand plusieurs dissolutions sont en contact les unes avec les autres, et que les dissolutions extrêmes sont mises en rapport avec une pile au moyen de deux lames de platine, en supposant que ces dissolutions ne se mêlent pas ou ne se mêlent que très-lentement. Dans le premier cas, les décompositions s'effectuent comme il a été dit plus haut; dans le second, la décomposition s'opère non-seulement au contact des liquides, mais encore sur les lames de platine. Rien n'est plus facile que de se rendre compte des effets complexes qui se produisent dans ces diverses circonstances, et dont l'explication présentait jadis des difficultés. Nous allons en citer plusieurs exemples :

On prend trois capsules de porcelaine communiquant ensemble au moyen de tubes de verre remplis d'argile humide. Plaçons dans les deux vases extrêmes de l'eau, et dans celui du milieu une solution de chlorure de sodium; en faisant communiquer les deux dernières chacune avec l'un des pôles d'une pile à auges de 30 éléments, le chlore se montre aussitôt au pôle positif, et la soude au pôle négatif. La décomposition a donc eu lieu, bien que les lames décomposantes ne soient pas en contact immédiat avec la solution saline. Les surfaces de contact des liquides ont donc remplacé les lames décomposantes, et les éléments devenus libres se sont mélangés peu à peu avec les liquides environnants jusqu'aux lames de platine qui ont donné la réation acide ou alcaline.

Si dans la capsule positive on met de l'eau pure, dans celle du milieu une solution d'ammoniaque, et dans la capsule négative une solution de sulfate de potasse, la potasse reste dans cette capsule et l'acide est transporté dans la capsule positive, bien qu'il ait traversé une solution d'ammoniaque avec laquelle il a cependant beaucoup d'affinité. Il n'en est plus ainsi lorsque l'acide ou l'alcali rencontrent sur leur passage un corps avec lequel ils forment un composé insoluble, et quand la pile n'a pas assez d'énergie pour vaincre les affinités qui unissent les éléments de ce dernier. Dans ce cas, la combinaison s'effectue, et le corps primitivement séparé cesse de faire partie du circuit; c'est précisément ce qui arrive quand la capsule du milieu renferme un sel à base de baryte, et la capsule négative une solution d'eau sulfatée. L'acide sulfurique, en

traversant la solution barytique, décompose le sel et forme un sulfate de baryte qui se précipite. Pour interpréter les effets produits, il faut avoir recours aux principes précédemment énoncés : dans la capsule négative, décomposition du sulfate, dépôt de la potasse sur la lame de platine, et dépôt d'acide sulfurique sur la surface de contact des deux dissolutions, combinaison de l'acide sulfurique avec la potasse, etc.; ainsi de suite.

Autre exemple : prenons deux tubes de verre, fermés avec de l'argile très-pure à leur extrémité inférieure, afin que la solution mise dans chacun d'eux ne puisse s'échapper : le premier est rempli d'une dissolution de nitrate de cuivre et mis en relation avec le pôle positif d'une pile; le second, contenant de l'eau acidulée, est mis en communication avec le pôle négatif; l'un et l'autre tube, placés verticalement, plongent dans l'eau; l'eau seule est décomposée; le nitrate de cuivre ne l'est pas; si l'on eût opéré avec du nitrate de potasse ou du nitrate de chaux, ce dernier l'eût été; il semblerait donc résulter de là que l'insolubilité de l'oxyde de cuivre dans l'eau a joué un certain rôle dans la décomposition électro-chimique, à moins d'admettre toutefois que l'oxyde de cuivre déposé sur la surface de contact des deux dissolutions, vu son insolubilité, se recombine avec l'acide devenu libre sur la lame positive, lequel se répand peu à peu dans le liquide. En opérant d'une manière inverse, la décomposition du sel de cuivre a lieu.

On peut varier beaucoup les exemples que l'on vient de citer (Becquerel).

Enfin, pour terminer ce qui concerne l'influence des surfaces décomposantes sur les effets de décomposition, nous dirons que l'étendue relative des électrodes peut être telle que, dans la décomposition de l'eau, si l'on transmet le courant entre une lame et un fil, on voit le gaz se dégager à un pôle sur le fil, tandis qu'il ne s'en dégage pas sur la lame. Dans ce cas, les effets secondaires dont il a été question, pages 17 et 21, et la dissolution des gaz dégagés, peuvent rendre compte de ce résultat.

Influence de l'intensité du courant. L'intensité du courant peut exercer une grande influence sur les produits de la décomposition; ainsi quand on décompose l'eau avec un couple voltaïque à la Wollaston et deux lames de platine, les bulles gazeuses ne se dégagent pas; cependant les effets de polarisation indiquent la présence des gaz oxygène et hydrogène sur les lames. Dans ce cas, il y a adhérence des gaz; puis, en outre, une portion de ces gaz peut se dissou-

dre dans les liquides. Quand le courant acquiert plus d'énergie, l'adhérence des gaz est vaincue, et la partie qui se dissout est trop minime pour empêcher d'observer le dégagement gazeux.

Dans les dissolutions métalliques, on observe des effets analogues; mais, quand les corps transportés sont des métaux ou des substances insolubles, alors la partie qui échapperait par dissolution n'existe plus, et ils s'accumulent peu à peu sur les lames. La différence dans l'intensité du courant peut se manifester alors par les différences dans la nature du dépôt. Ainsi, dans une dissolution d'azotate de cuivre avec un courant très-faible, on peut avoir un dépôt de protoxyde de cuivre; avec un courant plus énergique, on a du cuivre métallique. Enfin, ainsi qu'on l'a déjà vu, si le courant est très-énergique, il peut vaincre toutes les actions secondaires; c'est ainsi que Davy a pu obtenir le potassium, le sodium, etc.

Mode suivant lequel s'opèrent les décompositions électro-chimiques. Nous avons parlé jusqu'ici des décompositions électro-chimiques sans indiquer de quelle manière elles peuvent s'effectuer. Quand une masse de liquide comprise entre deux électrodes est soumise à l'action électrique, et que les éléments du liquide ou du corps dissous apparaissent aux pôles, on peut se demander si toutes les particules de la masse participent à la décomposition, et si les éléments sont transportés de chaque particule aux pôles. Mais tel n'est pas le mode de décomposition qui se produit, et toutes les observations faites jusqu'ici confirment les idées émises par Grothus, et que l'on peut exprimer ainsi :

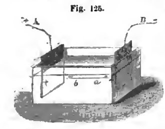
« Quand une dissolution est soumise à l'action décomposante de « l'électricité, toute la masse subit cette action; mais, par suite des « recompositions qui ont lieu de molécule à molécule, il n'y a « qu'aux extrémités que les substances provenant de la décomposi- « tion apparaissent. »

On admet, d'après cela, que le courant produit par la réunion des deux électricités détermine entre les particules des corps, de l'eau, par exemple, une polarité électrique telle que l'hydrogène de chaque particule devient positif, et l'oxygène négatif. Le pôle négatif, en agissant sur la particule contiguë, attire l'hydrogène qui devient libre, et repousse l'oxygène vers l'hydrogène de la particule suivante, et ainsi de suite jusqu'à la dernière; tandis que le contraire a lieu à l'autre pôle. D'après ce mode d'action, les particules d'hydrogène et celles d'oxygène en contact avec les lames négative et positive, devenant seules libres, se dégagent. Si l'eau renferme un sel en dissolution,

non-seulement l'eau est décomposée, mais encore le sel, et dans ce cas l'oxyde se comporte comme l'hydrogène, et l'acide comme l'oxygène, c'est-à-dire que le premier devient libre sur la lame négative, le second sur la lame positive ; de sorte que les quantités d'hydrogène et d'oxyde recueillies d'un côté neutralisent complétement les quantités d'oxygène et d'acide devenues libres de l'autre côté. Tel est le principe général de toute décomposition électro-chimique.

On peut démontrer cette décomposition de molécule à molécule d'une manière assez simple. Il suffit de plonger dans un vase plein d'eau acidulée deux électrodes en platine A, B, communiquant aux pôles d'une pile, et de placer entre les deux lames un fil de platine *ba*, qui s'en approche sans les toucher jusqu'à 2 ou 3 millimètres. Aussitôt chaque extrémité acquiert la propriété polaire, et dégage du gaz ; le bout *a* en face de B est le pôle positif, et le bout *b* le pôle négatif. En enlevant le fil *ab*, il ne se dégage plus de gaz que sur les électrodes ; les mêmes effets de décomposition ont bien lieu comme avant, mais les recompositions auxquelles le fil de platine mettait obstacle empêchent le dégagement des gaz dans la masse liquide.

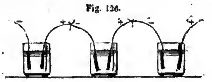
Fig. 125.



Décompositions en proportions définies. Nous avons dit, page 21, que non-seulement toutes les dissolutions traversées par l'électricité étaient décomposées, mais encore que les décompositions avaient lieu en proportions définies. Il est nécessaire d'entrer dans d'assez grands détails sur ce sujet qui a été l'objet d'études approfondies, et qui, sur quelques points, mérite encore d'être examiné.

M. Faraday a montré que si l'on transmet le même courant au travers de plusieurs dissolutions, par exemple, de nitrate de cuivre,

Fig. 126.



de nitrate d'argent, de nitrate de plomb, etc., en réunissant les appareils décomposants, comme l'indique la figure 126, par les pôles de nom contraire, on trouve aux pôles négatifs des quantités de

métal proportionnelles à leurs équivalents chimiques; ainsi, pour 395,60 de cuivre précipité au pôle négatif, dans le premier appareil, on a 1349,01 d'argent dans la deuxième, et 1294,50 dans le troisième appareil décomposant, ces trois nombres étant les équivalents chimiques de ces métaux.

On ne peut pas conclure immédiatement de ces expériences que des quantités atomiques équivalentes de ces sels ont été décomposées par le courant, car on peut objecter que le dépôt métallique, au lieu d'être le résultat direct de la décomposition électro-chimique du sel, est dû à une action secondaire provenant de la décomposition d'une même quantité d'eau dans les différents appareils, et à la réduction, par l'hydrogène à l'état naissant aux pôles négatifs, de quantités proportionnelles de métal. Le seul moyen de soumettre cette loi à un examen rigoureux est de prendre les combinaisons anhydres et fondues, et des solutions aqueuses dans lesquelles le sel dissous est seul décomposé (E. Becquerel).

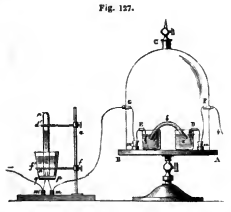
Nous commencerons par examiner l'action du courant sur les combinaisons binaires, et nous choisirons, de préférence, les chlorures métalliques, comme étant celles qui se prêtent le mieux à l'action décomposante de l'électricité. Ces combinaisons, en effet, permettent de doser le métal qui se précipite au pôle négatif et le chlore qui se porte au pôle positif.

Parmi les chlorures métalliques, quelques-uns sont fusibles, et, lorsqu'ils sont fondus, se laissent traverser par le courant. On peut citer les chlorures de plomb, d'argent, les deux chlorures de cuivre, le protochlorure d'antimoine; d'autres, tels que le perchlorure d'étain, d'antimoine, de manganèse, de titane, etc., sont liquides à la température ordinaire, mais non conducteurs de l'électricité. Pour tous les chlorures fondus, on a constamment remarqué qu'à moins que l'on opérât très-rapidement en faisant usage d'un courant assez énergique, capable de donner 2 à 3 centimètres cubes de gaz par minute dans le voltamètre placé sur la route du courant, le chlore qui se porte au pôle positif reste en partie dans la masse, et vient attaquer le métal précipité au pôle négatif; on est donc forcé de prendre ces substances en solution dans différents liquides, et de chercher à séparer les deux lames décomposantes en les mettant dans deux vases différents.

Si l'on a soin de ne mettre que la très-petite quantité d'eau nécessaire pour dissoudre les chlorures, alors, la masse du sel étant très-grande par rapport à celle de l'eau, l'action décomposante de

l'électricité se porte généralement sur le chlorure, et nullement sur l'eau, lorsque le courant surtout est peu énergique; ce qui le prouve, c'est qu'on voit le métal, ou un protosel, se porter au pôle négatif, et du chlore seul au pôle positif. Si l'eau était décomposée, il y aurait de l'oxygène ou de l'acide chlorique à ce pôle. Ce résultat est une confirmation de la loi des masses qui sera énoncée plus loin, qui démontre que lorsqu'un courant traverse un mélange de deux sels décomposés par son action, si l'on augmente la masse du sel qui est le moins décomposable par rapport à l'autre, celui dont on augmente la masse jusqu'à un certain degré est seul décomposé.

Fig. 127.



Voici la disposition qui a été adoptée : AB est le plateau d'une machine pneumatique, sur lequel repose une cloche ACB munie d'un robinet en C, et percée de deux ouvertures en F et G qui permettent d'introduire les deux fils métalliques dans l'intérieur de la cloche; sur AB on place deux petits verres de 20 centimètres cubes environ, lesquels sont destinés à recevoir le liquide sur lequel on veut expérimenter; les liquides des deux vases communiquent l'un avec l'autre à l'aide d'un petit siphon *abc*, qu'on amorce quand les vases sont remplis. Deux tubes pleins de mercure *m*, *m'*, sont placés à côté des deux verres, et servent à faire communiquer deux lames décomposantes *l*, *l'*, plongeant dans les verres avec les fils métalliques qui traversent la cloche en F en G. La lame négative est généralement de platine, et l'autre peut être d'un métal différent.

Ce mode d'opérer peut généralement s'appliquer à tous les liquides conducteurs de l'électricité et altérables à l'air; car, après avoir

fait le vide dans la cloche ACB, on peut y introduire un autre gaz. Cet appareil communique avec un voltamètre ou appareil à décomposer l'eau *pq*, dans lequel on recueille les deux gaz, oxygène et hydrogène, dans la même éprouvette *nn'*. Ainsi, dans chaque circonstance, la quantité d'eau décomposée, évaluée par le volume des gaz dégagés, sert à mesurer la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné par l'appareil. On est ainsi arrivé aux résultats suivants en appellant équivalent d'électricité la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer un équivalent d'eau (E. Becquerel) :

Les protochlorures RCl formés de 1 équivalent de base et de 1 de chlore donnent, au pôle négatif, 1 équivalent de métal pour 1 équivalent d'électricité (protochlorure d'étain, chlorure d'argent en solution dans l'ammoniaque, et protochlorure de fer).

Les protochlorures R^2Cl formés de 2 équivalents de métal pour 1 de chlore donnent, au pôle négatif, le double de 1 équivalent de métal (protochlorure de cuivre en solution dans l'acide chlorhydrique).

Les protochlorures R^2Cl^3 donnent, au pôle négatif, les $\frac{2}{3}$ de l'équivalent de la base (protochlorure d'antimoine en solution dans l'acide chlorhydrique étendu).

Dans ces différentes expériences, on peut se convaincre que si la solution est saturée de chlorure, ce sel seul est décomposé, puisqu'il ne se dégage que du chlore au pôle positif. Une des manières de le prouver est de mettre comme lame positive une lame de métal oxydable, tel que du cuivre, et d'opérer, par exemple, avec le protochlorure d'étain ou avec celui de cuivre; on voit alors cette lame perdre exactement de son poids ce qu'il faut pour reformer du protochlorure de cuivre en proportion avec le chlorure décomposé.

La loi de décomposition déduite de ces expériences n'est pas celle qui avait été donnée par M. Faraday, puisque des quantités de métal proportionnelles aux équivalents ne se déposent pas au pôle négatif; mais elle est aussi simple, puisqu'elle revient à dire que dans chaque cas 1 équivalent de chlore a été transporté au pôle positif par suite de l'action d'un équivalent d'électricité.

On pourrait croire que cet effet est le même que si l'eau seule avait été décomposée et que la réduction du métal eût été le résultat de l'action décomposante de l'hydrogène transporté au pôle négatif; mais alors on n'aurait pas eu de chlore au pôle positif, et le proto-

chlorure d'antimoine anhydre fondu n'aurait pas conduit au même résultat.

Les perchlorures présentent des effets du même genre, mais, suivant que l'intensité du courant est plus ou moins grande, les résultats sont différents; il se dépose seulement du métal au pôle négatif, ou bien il se forme à ce même pôle un protochlorure, soit directement, soit par l'action chimique secondaire du perchlorure sur le métal précipité. Il est donc très-difficile de doser le métal, car la précipitation se complique d'effets secondaires; mais comme il se porte toujours du chlore au pôle positif, on peut doser le chlore et en déduire le poids du métal d'après la composition chimique du sel décomposé.

On a fait usage du bichlorure de cuivre CuCl, du perchlorure de fer Fe^2Cl^3, et du bichlorure d'étain $SnCl^2$ en solution dans l'eau; quant au perchlorure d'antimoine Sb^2Cl^5, on l'a dissous dans l'acide chlorydrique étendu.

On a trouvé également, comme avec les protochlorures, que la quantité de chlore transporté au pôle positif est toujours la même pour un même courant. Il résulte de là que, quel que soit le composé qui se porte au pôle négatif, soit un métal, soit un protochlorure provenant de la décomposition directe du perchlorure, ou de l'action chimique secondaire de ce dernier sur le métal précipité, on trouve toujours la même quantité de chlore au pôle positif. Ainsi la proportion de l'équivalent du métal transporté au pôle négatif dans ces différents sels, par le même courant, doit donc être comme les nombres 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{5}$, qui représentent les équivalents de la base dans les chlorures $CuCl^2$, Fe^2Cl^3, $SnCl^2$, Sb^2Cl^5, lorsqu'on ramène ces formules à avoir le même équivalent de chlore de la manière suivante :

$$CuCl,\ Fe_{\frac{2}{3}}Cl,\ St_{\frac{1}{2}}Cl,\ An_{\frac{2}{5}}Cl.$$

En opérant à l'aide de quelques iodures, comme l'iodure d'argent, de zinc, etc., on trouve les mêmes effets qu'avec les chlorures; seulement il faut avoir soin de se mettre en garde contre les effets secondaires, c'est-à-dire contre les produits que les corps transportés sur les lames décomposantes peuvent former avec quelques-uns des éléments des dissolutions; car, sans cela, on serait induit en erreur sur le véritable effet du courant électrique.

Pour citer un effet de ces actions secondaires, on n'a qu'à mentionner ce qui se passe avec les chlorures de sodium, de potas-

sium, etc. Lorsqu'ils sont en dissolution dans l'eau, au pôle négatif il se dégage de l'hydrogène si le courant a une certaine énergie, et autour de la lame il se transporte de la potasse, ou de la soude, tandis qu'au pôle positif on trouve du chlore, et quelquefois de l'oxygène mélangé avec ce corps, suivant l'intensité du courant. Si le courant n'a qu'une énergie suffisante pour décomposer le chlorure de sodium sans décomposer l'eau, le chlore se porte à un pôle et le sodium à un autre; mais, comme le sodium ne peut exister en présence de l'eau, celle-ci est décomposée, il se forme de la potasse, et de l'hydrogène se dégage. Le résultat final est donc 1 équivalent de soude et d'hydrogène au pôle négatif et 1 équivalent de chlore au pôle positif; mais si le courant a une énergie suffisante pour décomposer en même temps l'eau, on trouve de l'oxygène mêlé au chlore au pôle positif; on a moins de soude au pôle négatif, mais la même quantité d'hydrogène se dégage, car la somme des quantités de chlorure et d'eau décomposée doit toujours faire 1 équivalent.

Ces résultats conduisent à la conclusion suivante :

« Lorsqu'un chlorure, un iodure ou un bromure métallique est « décomposé directement par l'action du courant, la décomposition « se fait toujours en proportions définies; de telle sorte que, pour « 1 équivalent d'électricité qui passe dans la combinaison, il se trans- « porte toujours 1 équivalent de l'élément acide au pôle positif, et la « quantité correspondante de base au pôle négatif. »

Les oxydes métalliques ne se prêtent pas aussi bien que les chlorures à l'action décomposante de l'électricité. Plusieurs à la vérité sont fusibles, mais on trouve encore ici les mêmes inconvénients à les employer fondus que pour les chlorures. Il faut donc opérer quand ils sont dissous. Prenons pour exemple les deux oxydes de cuivre en solution dans l'ammoniaque.

Avec le protoxyde de cuivre, on a deux fois autant de métal que dans le voltamètre, tandis qu'avec le deutoxyde la quantité de métal précipité est la même; cela revient à dire que la quantité d'oxygène transporté au pôle positif est la même pour un même courant.

On peut donc poser en principe de la manière suivante cette loi très-simple de la décomposition électro-chimique des composés binaires en généralisant les effets donnés par les chlorures, iodures, oxydes, laquelle se vérifie également pour les sels, quand ils sont décomposés directement par le courant :

« 1° Lorsqu'un courant électrique traverse deux ou plusieurs « combinaisons chimiques binaires placées séparément sur sa route, « la décomposition se fait toujours en proportions définies, de telle « sorte que pour 1 équivalent d'électricité, 1 équivalent chimique « du corps qui joue le rôle d'acide ou d'élément électro-négatif dans « chaque composé se porte au pôle positif.

« Connaissant ensuite la formule atomique de la combinaison, « il est facile d'en déduire la quantité de l'élément électro-positif « transporté au pôle négatif. »

Quand on a un mélange de plusieurs sels, alors les résultats obtenus peuvent être formulés comme il suit :

« 2° Lorsqu'un courant électrique traverse simultanément une « combinaison chimique binaire et un mélange de deux ou plusieurs « combinaisons chimiques binaires, et que ces dernières sont dé- « composées ensemble par le courant, la décomposition se fait tou- « jours en proportions définies, de telle sorte que la somme des « quotients obtenus en divisant le poids des éléments électro-né- « gatifs transportés au pôle positif dans le mélange, par leurs équi- « valents chimiques respectifs, est toujours égale au quotient du « poids de l'élément électro-négatif transporté au pôle positif, dans « la combinaison binaire seule, par son équivalent chimique. »

L'eau oxygénée, qui est un bioxyde d'hydrogène, donne un résultat qui paraît en désaccord avec cette conclusion. En effet, on trouve qu'il se porte au pôle positif exactement le double d'oxygène dans l'eau oxygénée que dans l'eau ordinaire, et au pôle négatif la même quantité d'hydrogène.

Nous verrons plus loin comment il est possible d'expliquer cette anomalie, à moins que les conclusions précédentes relatives aux chlorures, iodures, bromures, etc., ne soient pas aussi générales et ne s'appliquent pas à toutes les dissolutions.

Lorsque des sels métalliques sont soumis à l'action décomposante de l'électricité, la décomposition se fait toujours en proportions définies. Mais il est nécessaire de donner quelques développements à ce sujet.

Prenons pour exemple le nitrate d'argent AzO^5, AgO en dissolution dans l'eau. Supposons que le courant soit seulement suffisant pour déposer de l'argent au pôle négatif; on a de l'acide nitrique au pôle positif et un dégagement d'oxygène qui est équivalent au métal précipité à l'autre pôle; de telle sorte que le résultat final de l'action du courant est :

Au pôle négatif.	Au pôle positif.
Ag,	$AzO^5 + O$.

Il y a quatre manières de concevoir comment cette décomposition peut s'opérer :

1° Il peut y avoir décomposition de l'eau seule et réduction du sel au pôle négatif par l'hydrogène transporté. Cet effet n'a pas lieu dans tous les cas, puisqu'on ne pourrait expliquer ainsi le transport de l'acide au pôle positif ; cependant, ainsi qu'on le verra plus loin, suivant le degré de concentration et d'acidité des dissolutions, il peut se manifester.

2° L'eau peut être décomposée en même temps que le sel, et alors on a :

Au pôle négatif.	Au pôle positif.
$Ag O + H = Ag + HO$,	$AzO^5 + O$.

Cela revient à supposer que le sel se décompose en oxyde et acide, et que l'oxyde transporté au pôle négatif est réduit par l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. Cet état de choses donnerait donc, pour 1 équivalent d'électricité, une double décomposition ; il y aurait 1 équivalent d'eau décomposée, et 1 équivalent du sel. De plus, si cette supposition était vraie, comment expliquerait-on la décomposition des sels anhydres fondus ?

3° Le sel peut être décomposé en oxyde AgO au pôle négatif, et en acide AzO^5 au pôle positif ; puis, lors de cette décomposition, l'oxyde peut lui-même être décomposé par la force du courant, de telle sorte qu'il en résulte du métal au pôle négatif, et de l'oxygène plus de l'acide au pôle positif.

On expliquerait très-bien, dans cette supposition, comment, lorsqu'un courant est très-faible et qu'il a agi sur un sel métallique, au lieu d'avoir du métal au pôle négatif, on a soit du protoxyde, soit du deutoxyde, suivant la force du courant ; mais aussi, en observant de quelle manière se ferait cette décomposition lorsqu'on obtient du métal au pôle négatif, on voit qu'il y aurait encore 2 équivalents de décomposés simultanément, le sel décomposé en oxyde et en acide, et l'oxyde en métal et oxygène, tandis que, dans le voltamètre, on n'observerait que 1 seul équivalent d'eau de décomposé : la même quantité d'électricité servirait donc à décomposer deux fois plus d'éléments dans le premier cas que dans le second, ce qui serait contraire aux lois des décompositions électro-chimiques des composés binaires.

4° La quatrième manière de considérer la décomposition du sel AgO, AzO^5 est de supposer, avec Davy, que ce sel n'est pas formé par la réunion de l'oxyde AgO et de l'acide AzO^5, mais par celle du métal Ag avec un composé AzO^6 qui décompose en AzO^5 et O lorsqu'il n'est plus en présence du métal.

Du reste, cette manière de considérer la constitution chimique des sels rend facile l'explication de la décomposition électro-chimique lorsque l'eau n'est pas décomposée elle-même, et conduit à la même loi simple donnée pour les combinaisons binaires. Alors, d'après cette supposition, on voit comment la même décomposition a lieu avec les sels fondus anhydres et avec les sels dissous, et on en conclut que, pour 1 seul équivalent d'eau de décomposée dans le voltamètre, on n'a que 1 seul équivalent $AzO^6 + Ag$, c'est-à-dire $AzO^5 + O$, Ag de décomposé.

Dans cette hypothèse, le dépôt d'oxyde au pôle négatif, lors de l'action des courants peu énergiques, serait un effet secondaire provenant de la décomposition de l'eau à l'aide du métal précipité au pôle négatif. Dans le cas où cela n'aurait pas lieu, on serait conduit à supposer que, suivant l'intensité du courant, les produits provenant de la décomposition du sel seraient AzO^5 et AgO pour les courants faibles, et $AzO^6 + Ag$ pour les courants énergiques. C'est ce que des expériences directes peuvent seules décider.

L'hypothèse de Davy permet également d'expliquer la décomposition des sels à base de protoxyde et de bioxyde. Cependant l'eau oxygénée donne une quantité double d'oxygène, et dans cette hypothèse, on ne pourrait se rendre compte de cet effet qu'en considérant le corps comme un hydrate, car alors on aurait au pôle negatif H et au pôle positif $O + O$ ou O^2, comme avec l'eau acidulée (E. Becquerel).

Corps mélangés. Influence des masses. Quand deux corps sont mélangés dans une dissolution, ils ne sont pas décomposés simultanément, ni même en proportion du mélange; l'électricité choisit le corps le plus facilement décomposable. Cependant la masse peut l'emporter quand on augmente la quantité d'un corps dans la dissolution.

Quand on soumet à l'action d'un courant constant provenant d'une pile de 5 à 6 éléments de force ordinaire, un mélange d'un équivalent de nitrate d'argent, et 2, 4, 8, 16, 32, 64 équivalents de nitrate de cuivre en dissolution dans 100 équivalents d'eau distillée, le nitrate de cuivre ne commence à être décomposé que lorsqu'il

s'en trouve dans la solution un peu plus de 60 équivalents pour 1 équivalent de nitrate d'argent. En continuant à augmenter les proportions équivalentes de nitrate d'argent, on finit par arriver à un terme où le dépôt renferme des équivalents égaux de cuivre et d'argent. Le courant a dû se partager en deux parties égales, attendu que les équivalents des corps, s'étant associés à des quantités égales d'électricité, ne peuvent être séparés que par des courants d'égale intensité; de là on tire la conséquence que la force qui unit l'oxygène et l'acide nitrique à 1 équivalent d'argent, dans le nitrate de ce métal, est la même que celle qui unit l'oxygène et l'acide nitrique à 1 équivalent de cuivre, quand il y a dans la solution 67 équivalents de nitrate de cuivre pour 1 de nitrate d'argent.

Quand il se trouve dans la solution 1 équivalent de nitrate d'argent et 87 de nitrate de cuivre, on obtient pour produits de la décomposition électro-chimique 1 équivalent d'argent et deux de cuivre. Nous devons ajouter que si l'on soumet en même temps à l'action électro-chimique du courant une solution de nitrate de cuivre, on trouve que les quantités de cuivre et d'argent précipitées dans la première capsule correspondent, en somme, à l'équivalent de cuivre précipitée dans la seconde; c'est-à-dire que si, dans celle-ci, il y a une quantité équivalente de cuivre égale à 1, il y a dans l'autre $\frac{1}{2}$ quantité équivalente de cuivre et $\frac{1}{2}$ quantité équivalente d'argent. Ces résultats démontrent l'influence des masses sur les décompositions électro-chimiques, influence qu'on ne doit jamais perdre de vue.

Cette influence des masses ne se fait sentir qu'autant que la quantité de liquide employée reste la même pour le même courant; car, les molécules n'étant plus à la même distance, le rapport des masses doit varier au fur et à mesure qu'on étend la solution. Les résultats sont les mêmes avec des piles à auges composées de 10, 20, 30 éléments.

On n'a pu encore obtenir la loi générale exprimant le pouvoir des masses en ayant égard au poids des substances, à la quantité de liquide qui les tient en dissolution et à l'intensité du courant. Cette question présente de si grandes difficultés qu'elle ne peut être résolue que dans des cas particuliers (Becquerel).

Une action analogue peut avoir lieu quand on soumet à la décomposition électro-chimique des dissolutions salines à différents degrés de concentration ou à diverses températures; l'eau ou le sel, ou si-

multanément les deux corps, peuvent être décomposés suivant les proportions de leur mélange; cela dépendra de leur conductibilité comparative. Nous allons citer plus loin quelques exemples de ces effets.

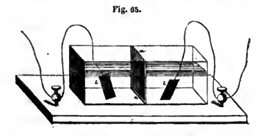
Quand on fait varier les proportions des sels employés, la cohésion du dépôt varie également; mais nous n'entrerons dans des détails sur ce sujet qu'en traitant de la galvanoplastie.

Nous joindrons ici quelques résultats indiquant que, suivant que l'une ou l'autre des substances dissoutes est décomposée, il en résulte des effets différents.

Action décomposante aux deux pôles de la pile. Nous venons de voir que, suivant la nature de la dissolution et son degré de concentration, l'action décomposante de l'électricité pouvait se porter sur l'eau ou sur le sel dissous. Les résultats dont il va être question vont le prouver nettement en même temps qu'ils montreront un transport des matières soumises à l'action du courant, lequel est peut-être analogue à ceux dont il a été question en traitant des effets mécaniques de l'électricité, tome I, page 287.

M. Daniel a observé que si l'on sépare un vase contenant de l'eau

Fig. 65.



acidulée en deux parties par une cloison *mn*, comme le représente la figure 65, et qu'on décompose cette eau avec un courant faible, on ne voit aucun dégagement de gaz, et on trouve que l'acide est transporté au pôle +, preuve que ce n'est pas l'eau qui est décomposée, mais bien un hydrate. Mais si, au lieu d'eau acidulée, on opère avec des dissolutions salines, alors d'autres effets se produisent : en remplissant les cases de l'appareil à cellules avec la même dissolution de sulfate de cuivre ou de sulfate de zinc et transmettant un courant électrique au travers du système, tout le cuivre ou le zinc déposé au pôle négatif vient uniquement du sulfate contenu dans la case où plonge cette électrode. Il suffit,

pour s'en convaincre, de précipiter chimiquement le cuivre qui reste dans chaque cellule, et de comparer les poids des métaux obtenus par précipitation ou par dépôt électrique. La membrane qui sépare les deux dissolutions n'est pour rien dans le phénomène, et ne sert qu'à séparer les deux liquides, puisque avec un siphon on obtient les mêmes effets.

M. Pouillet a fait des observations du même genre en étudiant la décomposition du chlorure d'or dans des tubes en U dont la partie inférieure plus étroite ne permet pas aux liquides qui remplissent les tubes de se mélanger facilement. En plongeant les fils de décomposition dans les branches, il a remarqué que, lorsque le courant avait duré pendant un certain temps, toutes les branches négatives des tubes étaient moins colorées que les positives. De l'or s'était déposé au pôle négatif, et du chlore s'était dégagé au pôle positif; mais le liquide de la branche positive contenait autant de chlorure d'or que précédemment, tandis que celui de la branche négative avait fourni tout le métal précipité.

MM. Miller, Hittorf, d'Almeida, ont obtenu des résultats analogues, mais ce dernier a montré que l'effet produit ne devait pas être attribué à une inégalité d'action décomposante des deux pôles, mais bien, ainsi qu'on l'a prouvé précédemment par la loi des masses, à ce que l'action se portait de préférence sur une des substances constituantes du liquide sur lequel on opère, en raison de sa conductibilité ou de sa masse.

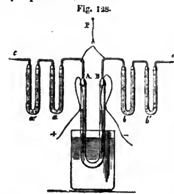
Ainsi, d'après ces recherches, dans la décomposition du sulfate de cuivre dissous dans l'eau, si le sulfate est parfaitement neutre, le sulfate de cuivre est décomposé directement; si la dissolution est acide, l'eau acidulée est décomposée, et la réduction du cuivre est due alors à l'hydrogène naissant au pôle négatif; dans cette circonstance, la case négative doit fournir tout le métal déposé, et l'oxygène se porte au pôle positif. Dans ses expériences, M. d'Almeida a constaté également un transport de la combinaison du pôle + au pôle —, mais variable avec sa nature et pour une même substance avec sa concentration, son acidité, etc. Ainsi, en même temps que l'effet dont on a parlé se produit, il peut se faire qu'un phénomène mécanique analogue à ceux dont il a été question tome Ier, page 287, se manifeste et donne lieu à une distribution inégale dans la manière dont les substances se répartissent au milieu de la masse liquide à décomposer, lorsque le courant les traverse.

Par un effet semblable, la décomposition inégale du chlorure

d'or dissous proviendrait de ce que le courant décompose l'acide chlorhydrique qui l'accompagne, et de la réduction du chlorure d'or au pôle négatif par l'hydrogène naissant.

Voltamètres. On donne ce nom aux appareils de décomposition qui permettent d'estimer la quantité d'action chimique produite, et par suite la quantité d'électricité employée, en supposant que toute l'électricité qui passe soit efficace. Ainsi l'appareil à décomposer l'eau, et représenté page 18, figure 120, dans lequel on dose les gaz provenant de la décomposition de l'eau en volume, avec les corrections de température, de pression et d'humidité, est un voltamètre à eau; l'appareil représenté page 19, figure 123, a une autre disposition. On peut leur donner différentes formes, suivant le composé chimique que l'on décompose et le corps dont on évalue soit le poids, soit le volume, pour en conclure la quantité d'action chimique produite.

Fig. 128.



Le voltamètre à eau représenté ici donne la quantité d'eau décomposée en poids, au lieu de la donner en volume. AB est un tube en U en verre, suspendu par un crochet P. Deux lames de platine attachées à des fils de platine plongent dans les branches du tube et dans l'eau acidulée qui y est contenue. Des bouchons A, B mastiqués, et dans lesquels passent des tubes recourbés, forcent les gaz séparés, provenant de la décomposition de l'eau, à traverser des tubes en U, *a a'*, *b b'*, remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique. Ces tubes sont là pour dessécher les gaz provenant de la décomposition de l'eau, et qui ressortent par les deux tubes effilés *c* et *d*. Un vase plein d'eau M, dans lequel plonge la partie courbe du tube en U, sert de réfrigérant pour empêcher la trop grande élévation de température de l'eau soumise à la décomposition, ou bien pour la maintenir pendant l'expérience à une température déterminée.

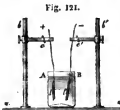
On comprend que si un courant électrique circule pendant un certain temps et décompose une portion de l'eau du tube en U, en pesant le système avant et après l'opération, la différence donnera le poids de l'eau décomposée, puisque les gaz oxygène et hydro-

gène seuls sont expulsés, la vapeur d'eau étant retenue par la ponce imbibée d'acide sulfurique. Il y a des précautions à prendre pour avoir des résultats exacts : on doit, avant la pesée, faire passer un courant électrique dans l'appareil afin d'expulser tout l'air, et pour remplir de gaz chaque côté du tube, l'un d'hydrogène, l'autre d'oxygène. On fond à la lampe les extrémités *c* et *d* des tubes effilés, et on pèse l'appareil; puis on casse les pointes effilées au moment du passage du courant, en ne perdant pas les extrémités brisées du verre, afin de tenir compte de leur poids; on note en même temps la température et la pression. Après l'expérience, on ferme les extrémités *c* et *d*, et l'on pèse de nouveau. Comme l'appareil est plein de gaz avant et après l'expérience, en tenant compte des différences de pression et de température, on peut avoir le poids exact de l'eau décomposée (E. Becquerel).

On a vu, page 21, que dans la décomposition de l'eau on devait se mettre en garde contre la formation de l'eau oxygénée, et que, si l'on évaluait les gaz dégagés en volume, l'oxygène présentait un volume moindre que celui qu'il doit donner; une petite quantité d'hydrogène pouvait donc ainsi disparaître. M. Meidinger pense, d'après ces effets, qu'il est préférable de s'en tenir à l'évaluation seule de la quantité d'hydrogène dégagée, mais en prenant pour pôle négatif un fil de platine de médiocre grandeur, afin de réduire autant que possible la perte de l'hydrogène; avec ces précautions, le procédé voltamétrique du dosage par volume est suffisamment exact.

On peut employer d'autres décompositions chimiques que celles de l'eau; par exemple, celles du sulfate de cuivre, de sels d'argent, etc.; et alors tous les appareils à décomposition sont des voltamètres; nous représentons de nouveau la figure 121 qui offre une disposition assez simple. Mais dans chaque cas, comme on l'a vu page 26 à propos de la décomposition du sulfate de cuivre, il y a des précautions particulières à prendre, sans lesquelles on pourrait être induit en erreur sur l'évaluation de la quantité d'électricité employée d'après le travail chimique déduit d'une seule pesée.

Fig. 121.



Travail chimique des piles. Considérons d'abord l'action d'un seul couple voltaïque. Il résulte de la théorie des couples voltaïques

et des effets chimiques qu'ils peuvent engendrer, que, sauf les restrictions précédentes, la quantité d'action chimique produite par un couple voltaïque sur une combinaison doit être équivalente à la quantité d'action chimique intérieure qui donne lieu au courant. Ainsi, en faisant usage d'un couple simple, zinc amalgamé et platine, la quantité de zinc dissous dans le couple est équivalente au travail chimique engendré en dehors (Faraday, Daniel, etc.). Il en est de même des autres couples, pourvu que l'on emploie du zinc amalgamé, afin d'éviter le dégagement d'hydrogène sur ce métal pendant l'action chimique. Dans la pile à gaz on observe un effet semblable, le volume des gaz provenant de l'eau décomposée dans le voltamètre étant égal au volume des gaz qui disparaissent dans chaque couple (Grove).

Dans les couples à courant constant à deux métaux et à deux liquides, l'effet est encore le même; mais il faut estimer toutes les réactions chimiques intérieures, et encore n'est-on pas certain d'éliminer toutes les causes d'erreur, telles que celles qui proviennent du zinc dissous même quand le circuit est ouvert, du passage des liquides d'un vase dans l'autre, etc. On trouve alors que le zinc dissous correspond à peu près à l'équivalent chimique du corps décomposé. On doit également remarquer que, du côté négatif, l'absorption de l'hydrogène par l'acide azotique ou par la décomposition du sulfate de cuivre se fait aussi en proportion équivalente. M. Despretz, en déterminant les différentes réactions qui ont lieu dans cette circonstance, est arrivé également à la conclusion que le travail chimique extérieur est représenté à moins de $\frac{1}{100}$ près par le zinc dissous dans l'intérieur du couple.

Quand, au lieu d'un couple, on considère une pile d'un certain nombre d'éléments, l'effet est encore le même, avec cette différence, que le travail chimique extérieur du voltamètre est équivalent au travail chimique de chaque couple pris isolément; ainsi, avec une pile de 100 éléments, si dans chaque élément il se dissout 1 kilogramme de zinc, ou en tout 100 kilogrammes, il ne se dégage dans le voltamètre qu'une quantité de gaz équivalente à 1 kilogramme de zinc; la décomposition n'est pas plus grande en quantité qu'avec un couple, mais elle est beaucoup plus rapide, l'électricité ayant une tension beaucoup plus forte.

Il y a donc avantage dans les applications électro-chimiques, comme économie, de faire en sorte de n'employer que des piles d'un petit nombre d'éléments, et, s'il est possible d'un seul couple,

car la dépense nécessaire pour produire une action chimique déterminée croît proportionnellement au nombre des couples employés. Cela n'est pas toujours possible quand il est nécessaire d'opérer avec de l'électricité ayant une certaine tension.

Considérations théoriques sur les décompositions électro-chimiques. Passage de l'électricité dans les liquides. Nous avons vu que les poids des dépôts métalliques obtenus dans les décompositions électro-chimiques sur les électrodes étaient en proportions atomiques : mais cette loi est-elle rigoureusement exacte comme celle des équivalents chimiques? Cela serait vrai si toute l'électricité qui passe dans les liquides était employée à les décomposer; mais, si une portion de l'électricité passe comme dans les métaux sans produire de décomposition, et que cette portion soit différente dans chaque substance, il est évident que différents appareils à décomposition, placés bout à bout et traversés par le même courant, ne donneront pas des dépôts exactement proportionnels aux équivalents chimiques.

On a invoqué en faveur du passage de l'électricité sans décomposition dans les liquides les effets que l'on observe quand on fait circuler dans l'eau, et même dans une dissolution de sulfate de cuivre, pendant un temps assez long, un très-faible courant. On a vu le galvanomètre indiquer une déviation constante, sans cependant que l'analyse pût indiquer des quantités appréciables de décomposition. On peut répondre à cela (ainsi qu'on l'a vu tome Ier, page 110) que, pendant un jour ou deux, la quantité d'électricité nécessaire pour produire une faible déviation d'un galvanomètre est très-minime, et qu'alors les produits secondaires formés sur les électrodes empêchent de pouvoir faire apprécier la décomposition.

On a également dit qu'en faisant passer le même courant dans plusieurs appareils contenant de l'eau distillée, acidulée, etc., les quantités de gaz recueillies étaient différentes; mais nous avons vu quelles étaient les causes qui influent sur les effets observés, et notamment la grandeur des électrodes.

D'après ce qui a été dit, tome Ier, pages 88 et 111, la moindre trace d'électricité traversant l'eau, les liquides, ou même les corps solides composés qui transmettent l'électricité, polarise les lames, ce qui atteste la présence des gaz oxygène et hydrogène ou des éléments séparés par l'électricité. Il est donc possible, quand ces gaz sont séparés, qu'une portion adhère aux lames; leur solubilité dans l'eau peut être cause en outre qu'une certaine portion des gaz échappe à l'analyse, et qu'une fois séparés ils puissent se

combiner sous l'influence des lames de platine ; enfin des produits secondaires, l'eau oxygénée, l'ammoniaque (en présence de l'azote de l'air), peuvent prendre naissance, toutes causes qui tendent à soustraire à l'analyse une partie des produits de la décomposition.

Si une certaine portion de l'électricité qui passe est inefficace à produire des décompositions chimiques, cette portion est très-faible comparativement à celle dont le travail chimique est accusé par l'analyse. Ainsi M. Despretz, en faisant usage d'une pile de Bunsen de 400 éléments pour décomposer simultanément l'eau distillée et l'eau acidulée, n'a pas trouvé $\frac{1}{100}$ de différence entre les volumes de gaz obtenus aux électrodes dans les deux cas ; cette limite, qui rentre dans celle des erreurs que l'on peut commettre dans les expériences, indique que la quantité d'électricité inefficace, si toutefois elle existe, est au-dessous de $\frac{1}{100}$ de la quantité totale de l'électricité employée.

En parlant de l'action décomposante des décharges électriques, page 17, nous avons cité un fait qui semble indiquer que, lorsque l'électricité a une tension suffisante, elle peut traverser un liquide et l'échauffer, sans dégager sensiblement de gaz ; mais d'un autre côté, on a vu, tome Ier, page 111, que les moindres décharges électriques polarisent les lames métalliques plongées dans les dissolutions, ce qui indique sur les lames la présence de gaz provenant de la décomposition de ces liquides. En présence de ces résultats, on peut se demander si, suivant la tension de l'électricité, il ne pourrait pas y avoir passage au travers du liquide sans décomposition à la manière des métaux, et transport accompagné de décomposition ; mais pourquoi supposer que ces deux modes de transmission soient simultanés ; ils pourraient être successifs, ou, en d'autres termes, il pourrait se faire qu'une très-faible quantité d'électricité à forte tension passât dans l'eau sans la décomposer, et qu'à partir d'un certain point, une fois la décomposition commencée, toute l'électricité qui passe décomposât le liquide en dehors de toute hypothèse. Tout ce que l'on peut dire quant à présent, c'est que les causes qui produisent la décomposition ne nous sont pas encore connues. D'après ces motifs, il faut en appeler de nouveau à l'expérience pour éclairer cette question, en l'étudiant avec soin dans tous ses détails.

Équivalent électrique. En résumé, en ayant égard aux résultats énoncés précédemment, si l'on fait attention que la proportion d'électricité qui passerait inefficace au travers des dissolutions est à peine appréciable, et si l'on nomme équivalent d'électricité la quantité

nécessaire pour décomposer un équivalent d'un composé chimique quelconque, on peut exprimer ainsi les effets de décomposition :

« 1 équivalent d'une combinaison formée par la réunion de 1 « équivalent d'acide et d'une quantité correspondante de base, exige « toujours 1 équivalent d'électricité pour être décomposée électro-« chimiquement. »

Il est bien entendu que l'on ne parle que de l'effet direct du courant, et que l'on doit éliminer tous les effets secondaires.

L'action exercée par l'électricité sur les combinaisons est une des preuves les plus fortes que l'on puisse apporter à l'appui de la théorie des antagonistes de Lavoisier; car lorsqu'une combinaison est décomposée électro-chimiquement, elle se partage toujours en deux éléments qui, par leur réunion, reproduisent le composé détruit. On doit donc y avoir égard, lorsqu'on cherche à découvrir la constitution moléculaire des corps.

S'il faut 1 équivalent d'électricité pour décomposer 1 équivalent d'une combinaison quelconque, rapportée à 1 équivalent d'acide, ne pourrait-on pas admettre que si les deux éléments électro-positif et électro-négatif, qui forment la combinaison, sont séparés et viennent à se recombiner ensemble, par leur réaction chimique ils dégageraient exactement 1 équivalent d'électricité. De là, en se reportant à la loi énoncée plus haut, on serait alors conduit aux conclusions suivantes :

« 1° Lorsque 1 équivalent d'un corps, soit simple, soit composé, « se combine avec 1 ou plusieurs équivalents d'un autre corps, si le « premier joue le rôle d'élément électro-négatif ou d'acide dans la « combinaison, le dégagement d'électricité qui résulte de leur action « chimique est telle qu'il se produit toujours 1 équivalent d'élec-« tricité.

« 2° Si 1 équivalent d'un corps tel que l'oxygène s'est déjà com-« biné avec un autre qui joue le rôle de base, et que la combinai-« son s'unisse de nouveau avec 1 équivalent du premier corps, c'est-« à-dire d'oxygène, pour former un deutosel, il se dégage encore, « lors de cette seconde réaction, 1 équivalent d'électricité comme « précédemment. »

Ainsi la quantité d'électricité dégagée ne dépendrait que du corps qui joue le rôle d'acide dans la combinaison. Mais ces résultats méritent confirmation, et jusqu'ici on n'a pas encore fait de recherches dans cette direction.

Dans l'état actuel de la science, on ne sait pas à quelle cause est dû

le dégagement d'électricité dans les actions chimiques ; c'est une des questions les plus délicates et les plus difficiles de la constitution moléculaire. Il est peu probable que les atomes soient électriques par eux-mêmes, comme le supposait Ampère, car on ne peut expliquer par là comment une substance peut jouer le rôle d'acide dans une combinaison et le rôle de base dans une autre ; mais, quoi qu'il en soit, quand deux corps se combinent ou se désunissent, ils se constituent, au moment de la combinaison ou de la décomposition, dans des états électriques différents ; lors de la combinaison, l'élément acide prend l'électricité positive, et lors de la décomposition, c'est le contraire (tome I[er], page 176). Les résultats précédents indiqueraient seulement que, dans la combinaison des corps, les quantités d'électricité dégagée sont les mêmes pour des équivalents égaux d'éléments acides (E. Becquerel).

Si l'on rapproche ces conclusions des résultats auxquels on est parvenu en cherchant les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques, on trouve une analogie frappante ; car les résultats obtenus par MM. Dulong et Despretz tendent à montrer qu'il se dégage à peu près la même quantité de chaleur pour la même quantité d'oxygène absorbé.

Action des courants électriques sur les principes immédiats des plantes. L'action de l'électricité sur les composés organiques dépend de l'intensité des courants. Avec des courants énergiques les substances sont décomposées entièrement, tandis qu'avec de faibles courants leurs principes immédiats peuvent être séparés, ou il peut se former de nouveaux composés. Commençons par employer des courants d'une forte intensité.

Davy ayant soumis à l'action d'une pile de cent cinquante éléments, pendant plusieurs jours, une feuille de laurier, cette feuille devint brune, et prit le même aspect que si elle avait été grillée ; la matière colorante verte, ainsi que la résine, l'alcali et la chaux, avaient été transportés au pôle négatif, tandis que le vase positif renfermait un liquide ayant l'odeur de la fleur de pêcher, lequel, neutralisé par la potasse et essayé par la solution de sulfate de fer, donna la réaction propre à l'acide cyanhydrique.

Ayant établi la communication entre deux vases remplis d'eau distillée, et en relation avec les pôles d'une batterie au moyen d'une tige de menthe en pleine végétation, Davy trouva, quelques minutes après, dans l'eau du vase négatif de la potasse et de la chaux, et dans l'autre un acide précipitant par les solutions de chlorure de

barium, de calcium et de nitrate d'argent. La plante ne parut pas altérée ; mais, l'expérience ayant été reprise et continuée pendant quatre heures, elle se flétrit et mourut. Ces expériences prouvent que les courants électriques agissent aussi bien sur les plantes vivantes pour séparer leurs éléments que sur les composés inorganiques.

On peut se servir des courants provenant de l'électricité à forte tension, comme l'ont fait MM. Pelletier et Couerbe, pour obtenir les principes immédiats des substances végétales, et reconnaître jusqu'à quel point, par exemple, les alcalis végétaux peuvent être considérés comme préexistants dans les végétaux. On soumet, à cet effet, à l'action de la pile une solution d'opium; à l'instant même des flocons nombreux s'agglomèrent en petites masses grenues au pôle négatif, et des flocons plus rares et plus légers au pôle positif. Si l'on dissout la matière rassemblée au pôle négatif dans l'alcool et qu'on fasse évaporer spontanément la dissolution, on obtient des cristaux brillants de morphine pure. La matière déposée au pôle positif, qui est d'un blanc jaunâtre, rougit le tournesol et les solutions de peroxyde de fer, et possède tous les caractères de l'acide méconique; ainsi tout tend donc à prouver que la morphine existe toute formée dans l'opium, puisqu'on n'a employé pour l'obtenir, ni acide, ni alcali. On voit par là que l'on peut se servir de l'action de l'électricité pour découvrir dans des substances animales et végétales la nature des principes immédiats qu'elles renferment.

Supposons qu'un disque zinc et cuivre, faisant couple, soit placé horizontalement sur un petit support vertical en verre, fixé dans un vase rempli d'eau distillée, la face cuivre en dessus et la face zinc en dessous. Plaçons sur la première une bande de papier joseph, sur laquelle on répand de l'amidon; douze heures après, le papier tournesol, faiblement rougi par les acides, est ramené au bleu, quand on le met en contact avec l'amidon. En continuant l'expérience, on reconnaît que c'est de la soude seule, sans mélange de potasse, qui est transportée. Voici comment on peut concevoir de quelle manière un courant aussi faible que celui qui est produit dans l'oxydation du zinc est suffisant pour séparer la soude : l'amidon, au contact de l'air, éprouve des changements qui rendent momentanément à ses éléments les états électriques propres à chacun d'eux; ces éléments, selon qu'ils se comportent comme corps électro-positifs ou corps électro-négatifs, se trouvent dans

des circonstances favorables pour obéir à l'action décomposante du couple voltaïque. Dès lors l'alcali renfermé dans l'amidon est transporté sur le cuivre, et le corps qui se comporte comme acide sur le zinc. On obtient des effets analogues avec la gomme arabique et l'opium (Becquerel).

Ces faits prouvent qu'avec un seul couple voltaïque on peut retirer des subtances végétales quelques-unes de leurs parties constituantes, surtout quand ces substances se trouvent dans un état de fermentation ou de décomposition, qui rend momentanément à leurs parties constituantes leurs facultés électriques propres. C'est dans de telles circonstances que l'on peut trouver le secret de l'influence que peuvent exercer les courants électriques sur la germination ou les autres actes de la végétation. (Voir tome Ier, page 250.)

Action des courants sur l'alcool, l'éther et divers autres composés. Toutes les fois qu'à l'action d'une pile composée d'un certain nombre d'éléments, on soumet de l'alcool tenant en dissolution diverses substances, même en très-petites quantités, il y a des signes évidents de décomposition. Si l'alcool renferme $\frac{1}{100}$ de potasse caustique, il y a dégagement de gaz au pôle négatif seulement. L'analyse de ce gaz donne des proportions variables d'hydrogène et d'air atmosphérique. En opérant hors du contact de l'air, on n'a que de l'hydrogène pur.

M. Connell, en soumettant à l'action d'une pile de 60 couples trois grammes d'alcool à 0,7928 de densité et 19° de température, a obtenu, en moins d'un quart d'heure, au pôle négatif, 9 centimètres cubes de gaz; le liquide prit une couleur rougeâtre, et il se déposa peu à peu au fond du vase une matière blanche qui était du carbonate de potasse; la couleur rouge provenait de la formation d'une matière résineuse au pôle positif. Il a obtenu aussi un dégagement de gaz à ce pôle, avec de l'alcool ayant une densité de 0,8358, et tenant en dissolution environ $\frac{1}{100}$ de potasse. Tout porte à croire que l'action produite était due en partie à la décomposition de l'eau contenue dans l'alcool, l'hydrogène étant transporté au pôle négatif, et l'oxygène produisant des effets secondaires au pôle positif; en effet, la quantité d'hydrogène recueillie était la même que celle qui avait été obtenue dans un voltamètre faisant partie du circuit.

En opérant avec une très-forte pile sur de l'alcool pur, l'eau de combinaison est seule décomposée; l'hydrogène se dégage au pôle négatif, tandis que l'oxygène produit des composés secondaires à

l'autre pôle. En plaçant un voltamètre dans le circuit, on recueille encore la même quantité d'hydrogène; ainsi il n'est pas permis de douter que l'eau ne soit le sujet de la décomposition, et qu'elle ne soit aussi un des principes constituants de l'alcool. Ce qui tend encore à confirmer cette conjecture, c'est qu'en expérimentant sur de l'alcool pur, on ne tarde pas à développer l'odeur de l'éther. L'alcool ou l'hydrate d'éther aurait donc été décomposé en ses deux principes, et les deux éléments de l'eau auraient été séparés en même temps.

On ne peut se faire une idée de la quantité minime de potasse qu'il faut ajouter à l'alcool pur pour avoir des indices de décomposition. Avec une pile de 50 couples, si l'alcool renferme $\frac{1}{8000}$ de potasse, on aperçoit aussitôt un faible courant de petites bulles au pôle négatif. Il est probable que la présence de la potasse augmente suffisamment la conductibilité de l'alcool pour déterminer l'action électro-chimique.

L'éther rectifié, soumis au même mode d'expérimentation que l'alcool, ne donne que des résultats négatifs. A la vérité, il ne dissout qu'une quantité à peine appréciable de potasse. Il en est encore de même en opérant avec une forte solution éthérée de deutochlorure de mercure, de chlorure de platine, etc. Il est donc probable que l'éther ne renferme pas d'eau de combinaison, à moins cependant qu'il ne se forme des produits secondaires pendant l'électrisation.

L'esprit de bois, soumis à l'action voltaïque, conduit à des résultats semblables à ceux qu'on obtient avec l'alcool; seulement, comme la quantité absolue d'eau est peu considérable, il faut agir avec des courants plus puissants.

On a soumis à l'action d'une pile de 72 éléments de l'esprit de bois rectifié dans un tube au moyen de deux lames de platine; en quelques minutes il s'est dégagé du gaz, qui a été recueilli sur le mercure; les lames de platine ayant été placées à quelques millimètres de distance, on a eu du gaz hydrogène, mêlé d'air atmosphérique et de vapeur d'esprit de bois, au pôle négatif. Une petite quantité de potasse caustique activait fortement l'action décomposante, comme avec l'alcool.

Lorsque l'esprit de bois ne renferme qu'une très-petite quantité de potasse, il n'y a pas de formation de carbonate de potasse; mais il n'en est pas de même en employant une forte solution d'alcali. Dans ce cas, et en ne se servant que d'une pile de 36

couples, il se dégage du gaz sur les deux lames, mais plus abondamment sur la lame négative que sur l'autre. Le liquide bouillonne en quelques minutes et acquiert bientôt une couleur rouge et une forte odeur; il se dépose en même temps du carbonate de potasse; mélangé avec de l'eau, le liquide se trouble et se colore en jaune par suite de la séparation de la matière résineuse ou autre qui se forme pendant l'action voltaïque. On voit donc qu'avec l'esprit de bois, comme avec l'alcool, l'eau est décomposée. Il est présumable que l'accroissement qu'éprouve l'action voltaïque par la présence de la potasse dans l'un de ces deux composés, peut provenir, comme nous l'avons dit plus haut, d'une faculté conductrice plus grande qu'acquiert le liquide, ou peut-être encore de l'affinité de la potasse pour les produits secondaires.

D'après l'analogie d'action qu'éprouvent l'alcool et l'esprit de bois, soumis à l'action voltaïque, on peut considérer l'esprit de bois comme un hydrate d'éther méthylique, de même que l'alcool est un hydrate d'éther sulfurique. D'après ces idées, et, en ayant égard à la composition chimique, on aurait pour la formule de l'éther méthylique: C^2H^3O, et pour celle de l'esprit de bois: C^2H^3O, HO.

Nous allons retrouver des effets analogues aux précédents dans l'action de l'électricité sur les solutions alcooliques.

Lorsqu'un oxacide à base assez puissante, comme le nitrate de chaux, est dissous dans l'alcool absolu, l'acide et la base cheminent chacun à leur pôle respectif, comme dans une solution aqueuse; mais l'action est beaucoup plus lente. Il y a dégagement de gaz au pôle négatif et peu ou point au pôle positif. Si l'oxyde est facilement réductible, le dégagement est nécessairement moindre.

M. Connell, qui s'est beaucoup occupé de cette question, a conclu de ses expériences, que tout tend à prouver, conformément au principe précédemment énoncé, que lorsque des solutions alcooliques d'acide, d'alcali et de sels oxacides, sont soumises à l'action d'un courant électrique, l'eau de l'alcool est le sujet de l'action directe du courant, tandis que les corps dissous, à l'exception des sels oxacides, ne sont pas décomposés. Quant aux solutions alcooliques des sels haloïdes, il est permis de croire, d'après la présence de l'élément électro-négatif au pôle positif, du moins avec des iodures, que c'est réellement le sel haloïde qui est directement décomposé, et que la quantité définie d'hydrogène, recueillie au pôle négatif,

provient de la réaction du métal du sel décomposé sur l'eau constituante de l'alcool.

Modifications chimiques qu'éprouvent l'alcool et l'éther sous la double influence d'un courant électrique et du platine. Le platine, dans un grand état de division, détermine l'alcool à absorber assez rapidement de l'oxygène qui se combine avec une portion de son hydrogène. M. Schœnbein a pensé qu'il était probable que l'oxygène à l'état naissant et qui se dégage sous l'action du courant devait agir de la même manière sur l'alcool et l'éther. Cette conjecture a été vérifiée de la manière suivante : on prend un mélange de 1 volume d'eau et 2 volumes d'alcool, dans lequel on fait dissoudre une petite quantité d'acide phosphorique hydraté, pour augmenter la conductibilité du mélange. Si l'on fait passer dans ce liquide le courant d'une pile de 16 couples, que l'on prenne une éponge de platine pour électrode positive, il ne se dégage pas d'oxygène sur l'éponge, pourvu toutefois qu'on l'ait fait chauffer jusqu'au rouge avant l'immersion. En substituant un fil de platine à l'éponge, il se dégage toujours de l'oxygène, quel que soit le mode de préparation qu'on lui ait fait subir. On ne peut savoir ce qui se passe dans cette circonstance, attendu que M. Schœnbein n'a pas analysé le liquide; mais il doit se former des produits oxygénés.

Si l'on opère sur un mélange formé de volumes égaux d'eau, d'alcool et d'acide sulfurique ordinaire, on obtient des résultats qui s'accordent parfaitement avec ceux dont on vient de parler. Ce n'est qu'en se servant d'éponge de platine comme électrode positive que le dégagement d'oxygène peut être entièrement arrêté, et que l'on sent l'odeur d'éther acétique sur la surface du métal.

En opérant avec un mélange d'un volume d'acide nitrique à 1,35 et d'un volume d'alcool, il ne se dégage aucun gaz sur les électrodes, quand l'une et l'autre sont en éponge de platine. En se servant du platine compacte pour électrode négative, il se fait sur cette dernière un dégagement abondant d'hydrogène. Quand l'électrode positive est formée de la réunion de fils de platine on ne voit paraître également aucune trace d'oxygène à sa surface. L'odeur d'éther acétique se fait sentir sur le platine en éponge ou en fils, de même que dans les cas précédents.

Si l'on soumet à l'expérience un mélange composé de volumes égaux d'acide nitrique, d'alcool et d'eau, le dégagement d'hydrogène sur l'électrode négative formée d'une éponge de platine, a lieu

sans difficulté, tandis qu'il ne se montre pas sur l'électrode positive formée de platine en éponge ou de platine compacte.

En prenant pour électrode positive un fil ou une lame de fer, il y a un dégagement assez vif d'oxygène. Il semblerait résulter de là que le phénomène ne provient pas de ce que l'oxygène, étant à l'état naissant, réagit alors sur l'alcool, mais bien de l'influence exercée par le platine en éponge sur l'oxygène et l'hydrogène. En prenant pour électrode un fil d'or, il se dégage à sa surface de l'oxygène, mais en moins grande quantité que sur le fer.

Quoi qu'il en soit de cette explication, nous n'en pensons pas moins que l'action combinée des courants et des éponges métalliques peut être employée dans un grand nombre de cas, quand on veut étudier la composition chimique des substances organiques, et surtout déterminer la nature des principes immédiats qui peuvent exister tout formés dans ces substances ou se produire quand leurs éléments se séparent. Cette double action ne peut manquer de donner naissance à des effets puissants à l'aide desquels on entrevoit la possibilité de produire quelques-uns des composés organiques analogues à ceux que l'on trouve dans la nature.

Influence de l'électricité sur la fermentation alcoolique. Nous ne terminerons pas ce qui concerne les propriétés électro-chimiques des matières organiques appartenant aux végétaux, sans dire quelques mots touchant l'influence qu'exerce l'électricité sur la fermentation alcoolique.

Lorsque l'on plonge deux fils de platine en relation avec une forte batterie voltaïque, dans du jus de raisin conservé à l'abri du contact de l'air, la fermentation ne tarde pas à se manifester, comme l'a observé M. Gay-Lussac. Il en est encore de même à l'égard d'une dissolution sucrée, qui, sans l'action voltaïque, ne fermenterait que longtemps après. Comment agit le passage de l'électricité dans les substances fermentescibles? y détermine-t-elle un mouvement moléculaire capable de produire le phénomène, ou bien ne dégage-t-elle pas de l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau, et qui, étant à l'état naissant, produirait l'effet que l'on observe? C'est ce qui n'a pas été suffisamment étudié.

Les observations suivantes de M. Colin ne seront pas sans intérêt pour les personnes qui voudront étudier la question dont nous nous occupons :

L'extrait de levure ou ferment soluble, qui est une substance brune, savoureuse, aromatique, dont la solution ne s'altère pas sen-

siblement à l'air, se comporte comme un ferment, quand il a été purifié par l'alcool; mais, si l'on filtre la dissolution avant d'y ajouter du sucre, elle ne possède plus la propriété de transformer celui-ci en alcool; on la lui rend au moyen de l'action voltaïque. Si l'on fait l'expérience sur un mélange de sucre et d'extraits préparés par des dissolutions alternatives et réitérées dans l'eau et l'alcool, il se dépose au pôle positif de petites écailles ou pellicules, et du gaz aux deux pôles. Si ce mélange, au lieu d'être électrisé, est abandonné à lui-même, il se prend, au bout de huit ou dix jours, en un liquide trouble et très-visqueux; si, dans cet état, on l'électrise pendant quelques minutes avec la machine électrique ou la bouteille de Leyde, la fermentation s'y établit au bout de peu de jours, quoique lentement. Cette opération dure trois semaines; la liqueur alcoolique devient gazeuse et muqueuse, et on en sépare de la gomme avec le filtre.

On voit par là que la levure, dans un certain état, peut convertir en alcool ou en gomme la matière sucrée, selon que l'on emploie ou non l'action de l'électricité.

Action de l'électricité sur les matières animales. Quand l'électricité traverse un corps, elle exerce, outre l'action chimique, une action répulsive sur toutes ses parties. Si son énergie est suffisante pour vaincre la force d'agrégation, le corps se trouve brisé en mille parties, fondu ou volatilisé, suivant sa nature. C'est ainsi que MM. Prévost et Dumas, en faisant passer une étincelle électrique à travers une petite goutte de sang, ont observé que celle-ci prenait un aspect framboisé, annonçant la séparation partielle des globules élémentaires qui la composaient. Passons à l'action voltaïque.

Si l'on soumet pendant plusieurs jours à l'action d'une batterie voltaïque composée d'un grand nombre d'éléments, un morceau de chair musculaire servant à établir la communication entre deux vases remplis d'eau distillée, dans chacun desquels plonge une lame de platine en relation avec la batterie, ce morceau devient sec et dur, et ne laisse aucune trace de matière saline après l'incinération. Dans le vase négatif, on trouve de la potasse, de la soude, de l'ammoniaque et de la chaux; dans le vase positif, de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique. On voit donc qu'il ne restait plus du morceau de chair musculaire que des matières ne contenant plus aucune substance alcaline ni terreuse.

Davy, en soumettant à l'action d'un courant traversant deux vases

remplis d'eau distillée, mis en relation avec une matière organique vivante de nature animale, est parvenu également à vaincre les affinités de certaines combinaisons. Ayant plongé ses doigts, préalablement lavés avec de l'eau distillée, dans le vase positif renfermant de l'eau très-pure, il apparut rapidement une substance acide qui avait les caractères d'un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. En plongeant le doigt dans le vase négatif, il s'y manifesta promptement aussi une substance alcaline fixe. Or, puisque les substances acides et alcalines peuvent être séparées de leur combinaison dans les corps vivants, au moyen des forces électriques, il est possible d'introduire par le même moyen, dans l'intérieur du corps, diverses substances capables de réagir chimiquement sur les organes. Il suffit pour cela d'humecter un linge de la dissolution contenant le principe que l'on veut introduire (supposons une dissolution d'iodure de potassium), de l'appliquer sur une partie quelconque du corps, de poser dessus une lame de platine en relation avec le pôle négatif, et d'introduire dans une autre partie, au moyen de l'acupuncture, une aiguille de platine communiquant avec l'autre pôle; on ne tarde pas à reconnaître, avec des réactifs convenables, la présence de l'iode à l'extrémité de la pointe.

Coagulation de l'albumine. L'albumine joue un si grand rôle dans l'économie animale, que quiconque veut appliquer l'électricité à l'examen des composés liquides qui en dépendent doit connaître le mode d'action qu'exercent les courants sur cette substance.

Brandt avait observé que l'albumine ou blanc d'œuf se coagulait au pôle positif. MM. Prévost et Dumas reconnurent en outre qu'il se formait au pôle négatif une substance analogue à la gelée parfaitement transparente et possédant des propriétés propres au mucus. Ces deux coagulum sont, l'un, de l'albumine combinée avec l'acide qui se porte au pôle positif, et l'autre, de l'albumine combinée avec de l'alcali qui se rend au pôle négatif.

M. Dutrochet, en s'occupant de la même question, a reconnu également que les solutions alcalines concentrées coagulent l'albumine, et que quelques acides, tels que les acides acétique et phosphorique, dissolvent l'albumine, quand ils n'ont qu'une énergie médiocre, tandis que l'acide nitrique ne produit l'effet que lorsqu'il est très-concentré. En étudiant avec un microscope les effets d'un courant sur du blanc d'œuf, placé sur une petite lame de verre

entre les deux bouts libres de deux fils de platine en communication avec une pile, il a observé qu'il se formait autour du pôle positif une sorte d'atmosphère transparente, à laquelle il a donné le nom d'onde positive, et qui n'est autre que de l'albumine dissoute dans de l'acide faible; autour de cette onde, et par conséquent dans l'albumine environnante, on aperçoit des ondulations continuelles. En soumettant à l'expérience de l'eau rendue émulsive par le jaune d'œuf, on observe d'autres effets : dès l'instant que les deux fils conjonctifs sont mis en communication avec la pile, on voit une onde diaphane jaunâtre naître autour du pôle négatif, et une onde opaque à sa circonférence et diaphane jaunâtre à son centre au pôle positif. L'onde alcaline paraît être due à la matière organique du jaune d'œuf dissoute dans un alcali, et l'onde positive, à la même matière dissoute dans un acide, l'acide et l'alcali provenant de la décomposition électro-chimique des sels contenus dans le liquide.

Les deux matières organiques, dissoutes l'une dans un acide, l'autre dans un alcali, conservent leur structure globulaire; ce sont les petits globules qui, par leur rapprochement, forment la partie opaque de l'onde positive. Quoiqu'on n'aperçoive aucun globule dans l'onde négative, il en existe cependant, comme on peut le voir, en substituant au jaune d'œuf quelques gouttes de lait. Les deux ondes s'éloignent de plus en plus des pôles, et finissent par se toucher. A leur intersection commune, il se forme un solide allongé, formé d'un agglomérat de globules. En intervertissant les communications avec la pile, c'est-à-dire en rendant le fil positif négatif, et réciproquement, il se produit une autre série de phénomènes : le coagulum central s'efface peu à peu, la matière est dissoute et finit par disparaître entièrement. On voit alors apparaître deux nouvelles ondes semblables aux précédentes, et qui s'avancent et produisent les mêmes effets.

Si l'on ajoute à l'émulsion de jaune d'œuf une quantité extrêmement petite d'alcali, on n'obtient plus qu'une seule onde, qui est celle du pôle positif; tout le reste du liquide forme l'onde négative. Le coagulum a lieu toujours à la jonction commune; en rendant l'émulsion légèrement acide, il ne se manifeste que l'onde alcaline.

Les résultats précédents sont d'autant plus remarquables que jusqu'ici on n'avait observé des précipités, dans les dissolutions soumises à l'action de la pile, qu'à l'extrémité des fils métalliques.

Dans ce cas-ci, ils se forment entre les deux pôles; ils sont dus à la rencontre des solutions albumineuses formées autour des électrodes, et qui s'étendent autour de celles-ci par l'action du courant. Or les muscles, les nerfs, et en général les tissus organiques, étant formés de globules, dont les dimensions sont les mêmes pour chaque organe, ne pourrait-on pas supposer que ces globules, qui sont les particules organiques élémentaires, sont douées, comme les particules des composés inorganiques, de propriétés électriques contraires? Les unes seraient alors transportées de proche en proche au pôle positif; les autres, au pôle négatif. Cependant il pourrait se faire que l'acide et l'alcali qui servent de dissolvant aux globules d'albumine, venant à se combiner, abandonnassent cette substance, ce qui produirait le coagulum (Becquerel).

CHAPITRE II.

Appareils électro-chimiques simples et composés.

Appareils simples. Plusieurs formes d'appareils sont employées en électro-chimie; les unes sont simples, les autres composées.

Fig. 120.

P N

L'appareil le plus simple se compose d'un tube en U, variable de grandeur, au fond duquel se trouve du kaolin ou de l'argile exempte de calcaire; cette matière argileuse est introduite dans le tube à l'état de pâte humectée par un liquide conducteur, et l'on place à la partie supérieure des extrémités de cette cloison conductrice des petits tampons de coton, également humides, qui empêchent le mélange de l'argile avec les liquides placés au-dessus. Dans l'une des branches, on verse une dissolution saturée de sulfate ou de nitrate de cuivre; dans l'autre, une solution à base acide ou alcaline sur laquelle on veut faire réagir la lame de métal oxydable P qu'on y plonge, et qui est mise en communication avec une lame de cui-

vre N plongeant dans la dissolution métallique; on met en outre dans celle-ci des morceaux de sulfate ou de nitrate de cuivre, afin que la dissolution de sel de cuivre soit au maximum de saturation. Le système formé par l'ensemble des deux lames, des deux liquides et de l'argile fonctionnant comme cloison séparatrice, constitue un couple à courant constant, qui peut fonctionner pendant longtemps.

Au lieu d'un tube en U, on fait usage quelquefois d'un bocal à long col CD, fermé avec un bouchon dans lequel passe un tube AB, rempli inférieurement, au tiers de sa longueur ou sur une étendue moindre suivant les expériences, d'argile humide retenue avec de la toile fixée en B sur la paroi du tube avec un fil enroulé; on place sur l'argile un petit tampon de coton également humecté par le liquide conducteur que doit renfermer le tube. Le tube contient la dissolution sur laquelle on veut agir et une lame de platine P; le bocal la dissolution de cuivre ainsi qu'une lame de cuivre N. Du reste, nous indiquerons dans chaque cas quels sont les métaux que l'on emploie pour former les électrodes de ces appareils simples.

Fig. 60.

Si l'on craint des effets d'endosmose, on emploie deux tubes disposés comme le tube AB, et plongeant dans le bocal contenant une solution de nitrate de potasse ou de chlorure de sodium; ces tubes sont préparés, comme on vient de le dire, l'un contenant la dissolution de cuivre, et l'autre la dissolution qui doit réagir sur le métal qu'on y plonge. Cette disposition est sans aucun doute celle qui présente le plus d'avantages, attendu que, les dissolutions renfermées dans les tubes ne pouvant se mêler que dans le bocal, si l'on a l'attention de changer de temps à autre la dissolution qui s'y trouve, on sera certain que celles des tubes resteront sans mélange.

On fait encore usage de deux bocaux contenant l'un la dissolution sur laquelle on veut agir, l'autre la dissolution de sel de cuivre; dans celle-ci plonge une lame de cuivre qui est mise en communication avec la lame de métal oxydable plongeant dans la première; la communication est établie entre les deux dissolutions au moyen d'un tube recourbé rempli d'argile humectée avec de l'eau, ou une dissolution convenablement choisie, et dont les extrémités sont retenues par de la toile. Si l'un des bocaux, par exemple, contient une dissolution de sulfate de cuivre en contact

avec une lame de cuivre, et l'autre de l'alcool un peu étendu et une lame de plomb, et que l'argile soit humectée avec une dissolution de nitrate de potasse, on observe les effets suivants : le plomb s'oxyde, le sulfate de cuivre est décomposé, du cuivre se précipite à l'état métallique, et il se dépose en peu de jours sur la lame de plomb des cristaux octaédriques de nitrite de plomb; quelquefois on obtient, suivant l'intensité du courant, des cristaux de nitrate de plomb. Ces résultats montrent que l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre décompose, pendant l'action électro-chimique, le nitrate de potasse de la dissolution qui humecte l'argile, chasse l'acide nitrique, qui est lui-même décomposé en partie; de sorte qu'il ne se dépose plus sur le plomb que de l'acide nitreux, qui se combine avec l'oxyde de plomb formé.

L'expérience suivante montre le parti que l'on peut tirer de ce mode d'expérimentation pour former divers composés : on substitue à l'alcool une dissolution alcoolique de sulfo-carbonate de potasse. D'après la nature des effets électriques résultant des diverses réactions chimiques produites au contact des liquides et des métaux et des liquides entre eux, le plomb est le pôle positif, le cuivre le pôle négatif d'un couple voltaïque. Le cuivre métallique se dépose sur la lame de même métal; l'acide sulfurique décompose, comme précédemment, le nitrate de potasse qui se trouve dans l'argile, en sorte que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau et de l'acide nitrique se rendent seuls dans la solution de sulfocarbonate, qui est décomposée et dont les éléments sont oxydés en partie, et en partie séparés. Il se forme d'abord du carbonate de potasse qui cristallise sur les parois du vase, du sulfate de potasse, du sulfate et du carbonate de plomb, de sulfocarbonate de potasse et de plomb en cristaux aciculaires, enfin du soufre provenant de la décomposition de sulfure, et qui cristallise sur la lame de plomb en octaèdres, comme celui de la nature. Dans l'espace d'un mois, ces cristaux acquièrent quelquefois un millimètre et plus de côté.

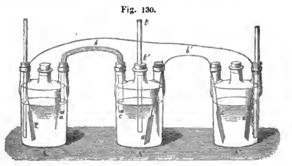
Les produits varient avec le degré de concentration de la dissolution, et l'intensité du courant. Avec une solution alcoolique de sulfocarbonate étendue d'eau, on a peu de soufre et une grande quantité de sulfocarbonate de plomb et de potasse. Ces différences dans les résultats dépendent des rapports existant entre les affinités des divers corps, de leurs proportions et des intensités du courant, lesquels rapports varient suivant la conductibilité des liquides et l'énergie de l'action chimique qui produit le courant.

Dans les expériences précédentes, l'acide sulfurique ne détruit la combinaison de la potasse avec l'acide nitrique qu'à raison du peu d'énergie de l'action électro-chimique; car, lorsque l'action est très-considérable, tous les acides indistinctement sont transportés au pôle positif.

Le courant électrique dont on s'est servi provenait de deux causes : de la réaction chimique, l'un sur l'autre, des deux liquides en communication au moyen de l'argile humide, et de l'action chimique du sulfocarbonate sur le métal qui plonge dedans. Quand la première réaction est suffisamment énergique, on peut se passer de la seconde; de même, si celle-ci a une intensité convenable, la première est inutile; mais quand l'une et l'autre sont faibles et que les courants qui en résultent sont dirigés dans le même sens, leur somme devient alors indispensable à la production des effets électro-chimiques. Il arrive souvent que ces deux courants sont si faibles que la décomposition du sel de cuivre n'a point lieu. Il ne se produit alors aucun effet; il est inutile de pousser plus loin l'expérience et il faut changer l'appareil.

Il serait à désirer qu'on pût toujours opérer sur des solutions qui exerçassent les unes sur les autres des actions chimiques suffisamment énergiques pour donner naissance à des courants doués d'assez de puissance, quand la lame qui plonge dans le liquide actif est d'or ou de platine, au lieu de plomb ou de cuivre, afin de pouvoir étudier facilement les phénomènes de décomposition et de recomposition, indépendamment de la réaction des éléments transportés sur ces derniers métaux. On peut suppléer au défaut de réaction suffisante des liquides, en opérant avec l'appareil composé dont nous allons donner la description, lequel permet d'éviter, quand on le veut, l'action de ces éléments sur l'électrode.

Fig. 130.



Cet appareil est composé de trois bocaux A, A', A'', rangés sur la même ligne, à peu de distance les uns des autres.

Le premier est rempli d'une solution de nitrate ou de sulfate de cuivre; le second, de la solution de la substance sur laquelle on veut opérer, et le troisième, de la solution acide ou saline sur laquelle doit agir le métal oxydable qu'on y plonge, et d'où résulte la production du courant électrique.

A communique avec A' au moyen d'un tube recourbé *a b c* en verre, rempli d'argile humectée d'une solution dont la nature dépend de l'effet que l'on veut produire dans A'. A' et A'' communiquent au moyen d'une lame de platine ou d'or, ou de deux lames *a' c'* réunies par un fil de platine *b'*. On plonge dans A une lame de cuivre poli ou de platine P, dans A'' une lame de zinc *z*, et on réunit ces deux lames au moyen d'un fil de cuivre; enfin, dans A' on met un tube de sûreté *t t'* pour connaître la pression intérieure, quand il se dégage des gaz. D'après cette disposition, qui est la plus avantageuse pour produire des effets électro-chimiques, l'appareil fonctionne au moyen du couple voltaïque additionel *zc'*.

Il est bien évident que le bout de la lame de platine ou d'or, qui se trouve dans la solution du bocal A', est le pôle positif d'un appareil simple, dont l'action est lente et continue. Par conséquent, toutes les opérations électro-chimiques s'opèrent autour de cette lame, puisque c'est sur elle que se rendent l'oxygène et l'acide résultant de la décomposition du sel métallique qui se trouve en A.

Donnons une application de ce principe : dans le bocal A on met une dissolution de sulfate de cuivre; dans le bocal A', une dissolution de sulfocarbonate de potasse; dans le tube intermédiaire, de l'argile humectée d'une dissolution saturée de nitrate de potasse, et dans le bocal A'' de l'eau salée dans laquelle plonge la lame de zinc *z*. Aussitôt que le circuit est fermé, le sulfate de cuivre est décomposé; l'oxygène se rend vers *a'*, ainsi que l'acide sulfurique, qui, en passant dans le tube *a b c*, chasse l'acide nitrique, lequel se rend avec l'oxygène dans A', où leurs réactions déterminent les changements indiqués précédemment, page 63, à l'exception de ceux qui sont relatifs à l'oxyde de plomb.

Il est souvent convenable de placer un quatrième bocal entre A et A', dans lequel on met une quantité suffisante de la dissolution saline qui doit être décomposée par l'acide sulfurique, pour que les effets produits dans le bocal A' ne soient pas interrompus quand tout le sel contenu dans le liquide qui humecte l'argile a été dé-

composé. Ainsi, quand on voudra porter un gaz ou un acide à l'état naissant dans A', il suffira de placer dans l'argile une dissolution qui, par la réaction de l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre, laisse dégager ce gaz ou cet acide. S'il s'agit, au contraire, d'y porter de l'hydrogène ou un élément électro-négatif, il faut renverser les moyens de communication et mettre *a' b' c'* à la place de *a b c*, et réciproquement. Enfin, si l'on remplace la lame de platine par une lame de métal oxydable, on introduit dans la solution intermédiaire un oxyde qui, se trouvant à l'état naissant, concourt à la formation des nouveaux produits. Voici les résultats de plusieurs expériences :

1° On verse dans le bocal A' une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de potasse, dans le bocal A une dissolution de sulfate de cuivre, dans l'argile du tube *abc* une solution de nitrate de potasse et dans A" une dissolution de chlorure de sodium ; vingt-quatre heures après, la réaction de l'oxygène et de l'acide nitrique sur la dissolution de sulfocarbonate est déjà sensible, car on aperçoit sur le bout *a'* de la lame de platine les produits indiqués plus haut, c'est-à-dire des cristaux de soufre et de carbonate neutre de potasse.

2° Avec le même appareil on peut constater la présence de l'acide nitrique et celle de l'acide chlorhydrique dans une dissolution quelconque, même lorsque ces deux acides s'y trouvent en très-petite quantité. On remplace les lames ou l'arc de platine *a' b' c'* par une lame d'or; on met dans le bocal A une dissolution de sulfate de cuivre, et dans le bocal A' et l'argile du tube *abc*, une dissolution du composé qui est censé renfermer les deux acides en combinaison avec des bases. Aussitôt que l'appareil fonctionne, l'acide sulfurique chasse les deux acides de leurs combinaisons, lesquels se portent avec l'oxygène qui provient de la réduction de l'oxyde de cuivre, sur le bout *a'* de la lame d'or; la couleur jaune qui se manifeste immédiatement indique la présence des deux acides. Par cette méthode, les deux acides concourent à la formation d'un chlorure d'or.

3° On remplit le bocal A' d'une dissolution de sulfite de potasse, et l'on remplace la lame d'or *a'b' c'* par une lame de cuivre. L'extrémité *a'*, étant toujours le pôle positif, attire l'oxygène et l'acide nitrique; ce dernier décompose le sulfite et s'empare de la base; l'acide sulfureux se porte sur l'oxyde de cuivre, qui se forme en même temps et se combine avec lui ; le sulfite de cuivre se combine avec le sulfite de potasse; d'où résulte un composé qui cristallise

en beaux octaèdres; mais l'acide nitrique, continuant toujours à arriver, finit par décomposer ce double sulfite; il se dégage alors du gaz acide sulfureux; le sulfite de potasse est transformé en bisulfite et en nitrate de potasse. Quant au sulfite de cuivre, il se précipite en cristaux transparents, d'un rouge vif.

Ces trois exemples suffisent pour montrer combien sont variés les effets que l'on peut obtenir avec l'appareil dont nous venons de donner la description (Becquerel).

Bucholz a montré qu'en mettant dans un verre ou une éprouvette une dissolution métallique de cuivre aussi neutre que possible, par exemple, de sulfate de cuivre, et versant dessus avec la plus grande précaution de l'eau distillée ou de l'eau acidulée, de manière à ce que les liqueurs restent séparées, si l'on vient à plonger lentement dans l'éprouvette une lame de cuivre, quelques heures après, le bout de la lame qui est en contact avec la dissolution métallique, se recouvre d'un précipité de cuivre. L'effet électro-chimique produit est dû à un courant électrique provenant de la réaction de l'eau distillée ou acidulée sur le métal, et qui rend celui-ci le pôle positif d'un couple simple dont le pôle négatif est l'autre extrémité de la lame; il se manifeste également un courant électrique provenant de la réaction des deux liquides l'un sur l'autre et pouvant s'ajouter au précédent, mais qui est moins énergique. Bucholz en avait conclu que les métaux peuvent former avec leurs propres dissolutions et l'eau ou une dissolution saline, des circuits électriques dont l'action précipite le métal. Mais il n'en est pas toujours ainsi, attendu que le zinc, le fer, l'étain, avec une dissolution de leurs sulfates respectifs et l'eau, donnent des effets électriques contraires, ces dissolutions attaquant plus fortement le métal que l'eau; il résulte de là que le bout plongé dans la dissolution métallique, devenant le pôle positif, s'oxyde, au lieu de se recouvrir d'un précipité métallique. En opérant donc avec une dissolution concentrée de ces métaux et une dissolution qui ne l'est pas, le dépôt s'effectuera nécessairement sur le bout qui plonge dans cette dernière.

Lorsqu'on emploie une lame d'étain, qu'une dissolution concentrée de protochlorure d'étain est mise au fond de l'éprouvette, et que le liquide supérieur est de l'eau ou une dissolution très-étendue de protochlorure, la lame d'étain, plongeant à la fois dans les deux couches liquides, le dépôt métallique s'opère sous forme d'aiguilles radiées sur la partie supérieure de la lame; ce dépôt d'étain commence à la surface de séparation des deux couches liquides, et est moins

abondant à mesure que l'on approche de l'extrémité supérieure, le courant électrique développé agissant alors plus faiblement; au bout de plusieurs jours, on a un dépôt métallique abondant. Dans ce cas, la partie supérieure de la lame est le pôle négatif du couple formé par ses deux extrémités inégalement attaqués; il est facile, en effet, de constater que l'extrémité inférieure de la lame d'étain plongée dans la dissolution concentrée est le pôle positif d'après le degré d'altération qu'elle présente.

Quand on emploie du protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique pour liquide inférieur, de l'eau ordinaire pour liquide supérieur, et une lame de cuivre, on a un dépôt de cuivre sur la partie supérieure de la lame, au lieu de l'avoir à la partie inférieure, comme avec le sulfate neutre; ce changement provient de ce que la dissolution acide de protochlorure attaque la lame de cuivre, et que, dans cette circonstance, le pôle positif du couple est en bas, au lieu d'être à la partie supérieure.

Ces actions, dues à des couples simples formés par les deux extrémités inégalement attaquées d'une même lame métallique, conduisent directement à la disposition d'appareils que nous allons indiquer.

Fig. 133.

On place dans un tube ou dans une éprouvette AB fermée par en bas une substance insoluble *ab* sur laquelle on veut agir, de l'oxyde de cuivre par exemple; on verse dans l'éprouvette une certaine quantité d'une dissolution de nitrate de cuivre dans le tube, puis l'on plonge une lame de cuivre *cd*, de façon qu'elle pénètre dans l'oxyde et qu'elle baigne dans le liquide. La lame est inégalement attaquée à la partie supérieure et à la partie inférieure ou la dissolution en contact avec le bioxyde est moins concentrée par suite de la formation d'un sous-sel, et il en résulte un couple voltaïque qui donne lieu à un dépôt de cuivre et de protoxyde de ce métal à la partie supérieure; quant à la partie inférieure, elle est attaquée, étant le pôle positif du couple.

Cette expérience sera rappelée à propos de la formation du protoxyde de cuivre; mais, si l'on suppose que l'on emploie d'autres sels insolubles, d'autres liquides et d'autres métaux, on voit que l'on pourra produire une foule de réactions lentes, dues à la formation d'un couple qui agit d'une manière continue avec une disposition très-simple, puisque les pôles se trouvent constitués par les extrémités inégalement attaquées d'une même lame métallique. Nous in-

diquerons fréquemment l'emploi d'appareils de ce genre en parlant de la production d'un certain nombre de composés (Becquerel).

Circuits simples composés de liquides. On peut former un circuit électro-chimique avec des liquides séparés ou non par de l'argile ou des membranes.

Il a été établi que, dans la réaction d'un acide sur une solution alcaline, le premier rend libre de l'électricité positive, le second de l'électricité négative, si l'acide se trouve dans un bocal, l'alcali dans un autre, et que la communication soit établie entre les deux liquides au moyen d'un tube contenant une mèche de coton; si l'on plonge ensuite dans chacun de ces liquides le bout d'un tube recourbé en U, rempli d'argile humectée avec une solution de nitrate de potasse, y a-t-il ou non circulation d'électricité dans tout le circuit?

On avait admis à priori, sans chercher à vérifier le fait, que la réaction de l'acide et de l'alcali sur l'eau et les éléments du sel qu'elle tient en dissolution produisait deux courants électriques dirigés dans le même sens, et dont la somme était égale au courant dirigé en sens inverse de celui résultant de la réaction de l'acide sur l'alcali, de sorte que les effets étaient nuls. Voici ce que l'expérience nous apprend à cet égard :

Soient deux bocaux A et A' renfermant, l'un de l'acide nitrique ordinaire, l'autre une solution de potasse marquant 25 degrés à l'aréomètre, et en relation l'un avec l'autre au moyen d'un tube recourbé, dans lequel se trouve une forte mèche de coton remplissant toute la capacité. On prend deux tubes en U de 2 décimètres chacun de long et d'un diamètre d'environ 2 centimètres, que l'on prépare comme il suit : après avoir humecté de l'argile avec de l'acide nitrique, et une autre portion d'argile avec une solution saturée de nitrate de potasse, on fait un mélange de cinq parties d'argile humectée avec la solution de nitrate et d'une partie d'argile préparée avec l'acide; on mélange de la même manière quatre parties de la première et une de la seconde; ainsi de suite, jusqu'au mélange d'une partie de l'une avec une partie de l'autre. On introduit ensuite dans le tube de l'argile humectée seulement avec la solution de nitrate, puis de l'argile du premier, du deuxième, du troisième, du quatrième mélange, et enfin de l'argile humectée seulement avec de l'acide nitrique. On prépare de la même manière l'autre tube avec des mélanges d'argile humectée avec une solution de nitrate de potasse et de potasse caustique. Au moyen de

ces dispositions, on conçoit que la quantité d'acide qui humecte l'argile va continuellement en diminuant, ainsi que la quantité de solution potassique qui humecte l'argile du second tube; on régularise ainsi le décroissement des quantités d'acide et d'alcali dans l'argile.

Le bout du premier tube qui contient de l'argile acidulée est plongé dans l'acide, et le bout qui renferme l'argile alcalisée, dans la solution alcaline. Les deux autres bouts, qui ne renferment que de l'argile humectée avec la solution de nitrate de potasse, sont plongés chacun dans un bocal contenant une certaine quantité de solution de nitrate de potasse. On remplit ensuite à moitié deux autres tubes de 3 ou 6 centimètres de longueur et de plusieurs millimètres de diamètre, avec de l'argile humectée de la solution de nitrate, et l'on plonge chacun de ces tubes par le bout préparé dans un des derniers bocaux. Les bouts supérieurs sont remplis de la solution de nitrate; les extrémités préparées de ces tubes sont coiffées avec de la toile fixée sur les parois avec du fil très-fort afin d'empêcher l'argile de descendre. Ces deux tubes supplémentaires, fixés au moyen de bouchons, permettent d'opérer pendant longtemps avec des dissolutions de nitrate parfaitement neutres, sans craindre que l'acide et l'alcali se rendent par infiltration dans ces deux tubes. On peut s'en passer quand l'appareil vient d'être preparé; il faut avoir l'attention toutefois de s'assurer de temps à autre si le liquide des deux petits bocaux ne devient pas acide ou alcalin.

Quand l'appareil a été bien disposé, si l'on plonge dans chacun des bocaux extrêmes une lame de cuivre parfaitement décapée et non polarisée, en communication l'une et l'autre avec un multiplicateur, on ne tarde pas à reconnaître l'existence d'un courant assez énergique dû uniquement à la réaction de l'acide sur l'alcali, puisque les deux lames ne jouent seulement qu'un rôle passif, et que les effets secondaires ont été à peu près annulés. L'effet, bien entendu, est au maximum quand le décroissement de l'acide et de l'alcali qui humectent l'argile suit une marche régulière. En substituant l'eau salée au nitrate, le courant chemine en sens inverse, la résultante des effets électriques étant changée.

Si l'on établit la communication entre les deux bocaux extrêmes avec un tube recourbé rempli d'une solution de nitrate de potasse, dans laquelle s'opère la combinaison de l'acide avec l'alcali, on a un circuit fermé, composé de liquides, dans lequel l'électricité circule.

Il existe deux moyens de le démontrer. Le premier consiste à faire produire les contractions dans la grenouille préparée à la manière de Galvani, comme il suit : on prépare, avec de l'argile humectée d'une solution de nitrate de potasse, deux tubes de quelques millimètres de diamètre et recourbés à l'une des extrémités; les deux bouts non recourbés sont plongés dans les deux petits bocaux additionnels. On prend ensuite une grenouille disposée convenablement, et, quand son courant propre a cessé de manifester son action, on met en contact les muscles et les nerfs avec les bouts libres de chaque tube; les contractions ont lieu aussitôt. Nul doute, d'après cela, que, lorsque l'appareil est fermé avec un tube rempli d'un liquide, l'électricité ne circule; l'action est tellement marquée, qu'une douzaine de contacts dans une expérience a produit le tétanos.

Le second moyen consiste à opérer les décompositions électro-chimiques comme il suit : on prend le tube recourbé, rempli de la solution de nitrate de potasse, et servant à fermer le circuit, et l'on met de l'oxyde d'argent dans le bout qui est tourné vers l'acide; puis l'on ferme les deux extrémités avec de l'argile humectée, et l'on coiffe avec de la toile et un fil; vingt-quatre heures après, la portion de l'oxyde en contact avec l'argile est réduite, et l'argent est cristallisé en dendrites.

L'expérience paraît mieux réussir en mettant dans le bocal où plonge le bout renfermant l'oxyde d'argent, du protoxyde de fer nouvellement précipité, et fermant hermétiquement. Le protoxyde de fer qui est au pôle positif aide à la décomposition de l'eau, et par suite à la réduction de l'oxyde.

La circulation du courant ne pouvant s'effectuer qu'autant qu'il y a des décompositions successives dans tout le circuit, il s'ensuit qu'au contact même de l'acide et de l'alcali où s'opèrent la combinaison, et par suite le dégagement de l'électricité, il y a en même temps décomposition de l'eau et du nitrate de potasse; l'oxygène et l'acide parcourent donc toute la partie acide de l'appareil, pour se rendre dans la partie alcaline jusqu'au point de départ, tandis que l'hydrogène et la potasse suivent une route opposée, pour revenir également à la surface de contact. Il suit de là qu'en même temps que l'eau et le nitrate sont décomposés à la surface même de contact de l'acide et de l'alcali, il y a recomposition des éléments séparés après qu'ils ont parcouru le circuit; cette série non interrompue de décompositions et de recompositions cesse d'avoir lieu

dans les parties où les éléments transportés ne peuvent franchir les surfaces de contact de certains liquides dans lesquels la décomposition électro-chimique ne saurait s'effectuer ; les éléments deviennent alors libres. Ces effets doivent être pris en considération dans l'étude des phénomènes électro-physiologiques.

Les applications peuvent être multipliées ; mais l'exemple précédent suffit pour établir le principe.

Nous n'avons employé que le kaolin ou l'argile exempte de pyrites, afin de retarder autant que possible le mélange des liquides, et de pouvoir opérer pendant longtemps ; mais on peut composer des appareils tout liquides, sans se servir de ces matières, et dont les surfaces jouissent de propriétés particulières que nous devons éviter, pour montrer les phénomènes dans toute leur simplicité. Il suffit, pour cela, d'établir la communication entre les deux liquides actifs qui réagissent l'un sur l'autre, avec des tubes effilés aux deux bouts et remplis de liquides qui, en vertu de l'action capillaire, ne se déplacent que difficilement quand les niveaux sont les mêmes partout. L'action capillaire ne s'oppose, à la vérité, que peu de temps au mélange ; mais ce temps suffit néanmoins pour mettre en évidence les effets électro-magnétiques et électro-physiologiques dont il a été question. Quant aux effets électro-chimiques, comme ils exigent, pour être sensibles, un certain temps, on n'a pu en obtenir la manifestation ; mais on ne saurait douter qu'ils ne fussent également produits, puisqu'ils sont une conséquence des deux autres. Au lieu d'établir la communication avec un tube, on peut en prendre deux, trois, et même un plus grand nombre, afin d'augmenter les effets.

Dans les appareils précédents, on s'est servi, pour agents producteurs de l'électricité, de l'acide et de l'alcali, afin de mettre en présence deux agents ayant une forte affinité l'un pour l'autre. On aurait pu employer d'autres solutions ; mais alors il aurait fallu donner moins de longueur aux tubes, attendu que, le pouvoir conducteur diminuant en raison inverse de la longueur pour la même section, et le pouvoir conducteur spécifique de chaque liquide étant beaucoup moins grand que celui des acides et des alcalis, il s'ensuit que, pour avoir des effets marqués, il faudrait que les tubes eussent de très-petites longueurs. Nous mentionnerons toutefois un cas qui doit être pris en considération dans les expériences où il s'agit d'étudier les effets des circuits tout liquides. Quand on prend pour liquides actifs une solution saturée de sulfate de cuivre aussi

neutre que possible, et une solution de carbonate de potasse, et pour liquide intermédiaire une solution de chlorure de sodium ou de nitrate de potasse, les effets électriques ne sont pas sensibles soit au galvanomètre, soit à la grenouille : cela tient à ce que, lorsque deux dissolutions réagissent l'une sur l'autre de manière à produire une double décomposition, il y a absence d'effets électriques, par suite de neutralisation complète des électricités dégagées (Becquerel).

Emploi des piles composées d'un grand nombre d'éléments. Décomposition des substances insolubles. Quand on fait usage d'une pile plus ou moins puissante, on peut alors employer des électrodes de platine ou d'or, et transmettre directement le courant au travers des substances à décomposer; les appareils électro-chimiques peuvent alors recevoir un grand nombre de formes.

Dans les réactions observées il y a une circonstance à laquelle on doit avoir égard; c'est celle relative à la nature du vase employé, et qui est telle que ce vase peut fournir des éléments se transportant aux pôles de la pile. Les expériences suivantes de Davy ne laisseront aucun doute sur ce point.

En soumettant à l'action d'une pile composée d'un grand nombre de couples, au moyen de deux fils d'or, deux portions séparées d'eau distillée renfermée dans un tube de verre, et communiquant ensemble par l'intermédiaire d'une substance animale ou végétale humide, Davy obtint de l'acide chlorhydrique dans le tube positif, et une solution de soude dans le tube opposé. Le chlore et l'alcali avaient été fournis par le verre.

En employant des vases de cire, il obtint, du côté négatif, un mélange de soude et de potasse, et du côté positif un mélange des acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique. Avec la résine la matière parut composée de potasse.

Ayant mis de l'eau distillée dans une cavité pratiquée dans un morceau de marbre blanc et dans un creuset de platine, l'un et l'autre communiquant avec de l'asbecte, le creuset en rapport avec le pôle positif et la cavité avec le pôle négatif, l'eau de celle-ci acquit le pouvoir d'affaiblir la couleur du curcuma, par suite de la présence de la soude et de la chaux; la soude ne parut plus après 11 opérations de 2 heures chacune. Du côté positif il reconnut la présence du chlore. Davy en tira la conséquence que le marbre blanc avait été exposé à l'eau de mer. Ayant soumis à l'action de la pile diverses substances minérales, il trouva toujours de la soude,

de sorte qu'il paraît exister peu de pierres qui ne contiennent quelques portions de matières salines. On conçoit très-bien la possibilité de ce mélange, quand on considère que la plupart des roches portent des marques évidentes de leur ancien séjour au-dessous de la mer.

Deux vases de sulfate de chaux compacte, remplis d'eau et en communication avec du sulfate de chaux humide, furent mis en rapport avec une batterie de 100 couples : au bout d'une heure, le vase négatif renfermait une solution pure et saturée de chaux, et l'autre une dissolution d'acide sulfurique. Le fluorure de calcium fut également décomposé dans les mêmes circonstances et produisit des effets analogues. Le sulfate de baryte résista davantage à l'action décomposante du courant, mais on finit par obtenir du carbonate de baryte au pôle négatif.

Un morceau de basalte dans lequel l'analyse avait donné, sur 100 parties, 3 $\frac{1}{2}$ de soude et $\frac{1}{2}$ partie d'acide chlorhydrique avec 15 parties de chaux, ayant été soumis pendant 10 heures à l'action voltaïque, une forte odeur de chlore se manifesta du côté positif, et à l'autre pôle on obtint un mélange de chaux et de soude. La lépidolithe a donné de la potasse.

Davy, avec une pile de 150 couples, est aussi parvenu à retirer de la soude d'un tube de verre rempli d'eau distillée soumise à son action.

M. Crosse a également employé les courants provenant de piles composées d'un grand nombre d'éléments et chargées avec de l'eau pure pour décomposer des substances insolubles et former différents composés. Voici le détail de plusieurs de ses expériences et les résultats qu'il a obtenus :

1° Une batterie de 100 paires de 25 pouces carrés, chargée avec de l'eau, agissant sur des coupes contenant 1 once de carbonate de baryte et de sulfate d'alumine, a donné du sulfate de baryte au pôle positif et des cristaux d'alumine au pôle négatif.

2° Une batterie de 11 couples cylindriques, de 12 pouces sur 4, agissant pendant six mois sur du fluosilicate d'argent, a produit des cristaux d'argent au pôle négatif, des cristaux de silice et de la calcédoine au pôle positif.

3° Une batterie composée de plaques demi-circulaires de 1 $\frac{1}{4}$ pouce de rayon, placées sur des plateaux de verre, et agissant pendant cinq mois à travers une brique poreuse sur une solution de silice dans la potasse, a donné de petits cristaux de quartz au pôle positif.

4° Une batterie de 30 couples, de même grandeur que les pré-

cédents, agissant sur un mélange de 1 gramme $\frac{2}{10}$ de sulfate de plomb, d'oxyde blanc d'antimoine, de sulfate de cuivre, de protosulfate de fer, d'eau et de 3 grammes $\frac{6}{10}$ de verre commun en poudre, a donné sur le fil négatif du cuivre pur en deux jours et des pyrites de fer cristallisées en quatre jours. M. Crosse a reconnu qu'en chargeant les appareils avec de l'eau pure, ils pouvaient conserver leur énergie sans altération sensible pendant une année. Il a obtenu enfin le double sulfure d'argent et d'antimoine et l'arséniate de cuivre cristallisés. De plus, ayant remarqué que dans les montagnes de Quantock il existait du spath calcaire incrusté dans la pierre à bâtir, et de l'arragonite dans un schiste argileux, il en a conclu que ces minéraux avaient été formés par l'eau qui filtrait dans ces roches ; ayant recueilli de cette eau, il la soumit à l'action d'un de ses appareils pendant dix jours, et parvint par ce moyen à produire des substances semblables à celles que nous venons de citer. Il a cru reconnaître, dans le cours de ses expériences, que la lumière nuisait à la perfection des cristaux, attendu qu'il a obtenu dans une période plus courte et avec un pouvoir électrique plus faible les mêmes produits à l'ombre. En soumettant à l'expérience de l'acide fluorique silicé, il a obtenu au pôle négatif des cristaux de quartz; suivant le développement progressif de ces cristaux, il a commencé par apercevoir un hexagone, ensuite des lignes radiées partant de son centre ; puis des faces se sont formées parallèlement au côté. Quelque mouvement survenu dans l'opération a fait naître un second cristal qui a formé hémitropie avec le premier.

Cette action décomposante exercée par l'électricité sur les substances insolubles, et qui a déjà été mentionnée page 21, peut s'expliquer en admettant que ces corps n'ont pas une insolubilité absolue, et que, près des parois où les actions capillaires s'exercent, l'eau dissout des quantités très-minimes de la matière du vase, qui est sans cesse décomposée par l'électricité ; les effets sont très-faibles, mais, comme les substances s'accumulent sans cesse vers les pôles, ils finissent par devenir appréciables.

Réactifs et moyens d'analyse employés en électro-chimie. Lorsque deux corps réagissent chimiquement l'un sur l'autre, quelque faible que soit la réaction, il y a production d'électricité; le corps qui se comporte comme acide rend libre de l'électricité positive, et celui qui agit comme alcali, de l'électricité négative. Voilà un caractère bien tranché auquel on reconnaît une réaction chimique entre deux corps.

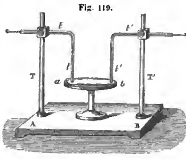
En chimie, on prend quelquefois pour guide la production de la chaleur ; mais cette production est si faible, surtout dans les actions lentes, que les thermomètres ordinaires ne peuvent servir à la constater. On fait usage alors d'appareils thermo-électriques d'une très-grande sensibilité, qui occupent peu de volume et permettent d'observer les plus faibles quantités de chaleur dégagée (tome Ier, page 165).

Pour constater les décompositions, c'est-à-dire reconnaître la présence des acides et des alcalis, on se sert, comme en chimie, de papiers à réactif ou de couleur végétale.

Quand on cherche à reconnaître jusqu'à quel point un courant possède assez d'intensité pour opérer une décomposition, on emploie une dissolution d'iodure de potassium mêlée avec une petite quantité d'amidon, et dont les éléments réunis sont séparés par l'action décomposante d'un faible courant. La présence de l'iode est accusée par la couleur bleue que manifeste l'iodure d'amidon.

Les changements de couleur du papier à réactif n'indiquent pas toujours la présence de sels dans l'eau, attendu que ces couleurs elles-mêmes sont décomposées sous l'influence électro-chimique des courants. L'expérience suivante ne laisse aucun doute à cet égard : on place sur un support isolant une plaque de cristal de roche, sur laquelle on étend une bande de papier de tournesol rougi par un acide et légèrement humectée avec de l'eau distillée; on applique sur cette bande les deux extrémités de deux tubes préparés à la Wollaston et à une distance de 2 millimètres. Ces tubes sont maintenus dans une position verticale au moyen de tiges glissantes qui permettent de rapprocher et d'éloigner à volonté les branches verticales.

Fig. 119.



L'extrémité supérieure d'un des fils de platine que l'on termine par une boule est mise à quelques millimètres du conducteur d'une machine électrique ; l'extrémité libre du fil de platine de l'autre tube est placée de la même manière par rapport à un conducteur en communication libre avec la terre. Aussitôt que la machine électrique fonctionne, il passe une série d'étincelles entre

les deux intervalles compris entre les conducteurs et les fils. Quelques instants après, si l'on enlève le bout du tube formant le pôle négatif, la partie du papier qui était en contact avec le fil est fortement ramenée au bleu; de l'autre côté, la partie située au-dessous du tube, prend une teinte plus rouge toutes les fois qu'elle a été faiblement rougie. Ce résultat montre que lorsqu'un courant discontinu produit avec de l'électricité libre, réagit sur un papier à réactif humecté avec de l'eau très-pure, on obtient les mêmes réactions que s'il se trouvait dans l'eau des fils éprouvant la décomposition électro-chimique. D'autres exemples, que nous pourrions citer à l'appui des précédents, prouvent que l'on ne doit se servir qu'avec la plus grande réserve des réactions produites quand on emploie les matières colorantes pour reconnaître la présence des acides et des alcalis dans la décomposition électro-chimique.

En parlant des corps simples, nous indiquerons comment on peut reconnaître, par la réaction électro-chimique, leur présence dans des dissolutions.

Emploi des effets électriques pour reconnaître les altérations qu'éprouvent certaines dissolutions au contact de l'air atmosphérique. Toutes les fois qu'une solution dont les éléments sont capables de prendre de l'oxygène à l'air est placée dans un vase ouvert, elle éprouve une altération dont on ne peut connaître la nature que lorsqu'elle s'est formé des composés pouvant être analysés; mais l'électro-chimie a un moyen très-simple de constater immédiatement les altérations qu'elle éprouve.

Supposons, par exemple, qu'on ait dissous du fer dans de l'acide nitrique jusqu'à saturation; si l'on plonge dans la solution deux lames de platine parfaitement décapées, chacune en communication avec une des extrémités du fil d'un multiplicateur, il ne se produira aucun effet. Laissant une des lames dans la solution, retirant l'autre, et la replongeant immédiatement, on n'observe encore aucun effet; mais si, avant l'immersion, on la laisse quelques instants en contact avec l'air, il se produit un courant électrique, dont la direction indique que la lame retirée et plongée de nouveau prend à la solution l'électricité positive. Cet effet ne peut provenir uniquement que de ce que la solution et la partie de cette solution qui mouille la lame de platine ne sont pas dans le même état, celle qui est adhérente à la lame se comportant comme un acide par rapport à l'autre.

Or, que se passe-t-il quand on prépare du nitrate de fer? Il y a

dégagement de deutoxyde d'azote, de gaz nitreux, et formation de protonitrate et de deutonitrate de fer. Lorsque la solution se trouve exposée au contact de l'air, le deutoxyde d'azote passe peu à peu à l'état d'acide nitreux, et le protonitrate à celui de deutonitrate. Ces transformations, lentes dans une solution contenue dans un vase, deviennent très-promptes dans la solution adhérente à la lame de platine. Dès lors, cette partie de solution se trouve saturée d'oxygène, et sa réaction sur la solution qui est dans le vase doit produire les mêmes effets électriques que ceux qui ont lieu dans l'action d'un acide sur un alcali. Ces effets ne sont produits qu'avec la solution de protonitrate nouvellement préparée, attendu que lorsque la préparation est faite depuis longtemps, et qu'elle est restée au contact de l'air, le protonitrate est changé entièrement en deutonitrate.

Le zinc en dissolution dans l'acide nitrique ne donne lieu, ainsi que l'argent dans le même acide, à aucun effet de ce genre. Il est probable que le protosulfate de fer et celui de manganèse se comportent comme le protonitrate de fer. Le procédé électro-chimique que l'on vient d'indiquer est d'une sensibilité extrême pour reconnaître les plus faibles altérations qu'éprouve une solution au contact de l'air.

De la cémentation considérée comme phénomène électrique. De nombreux exemples prouvent que l'oxydation de certains produits, en vertu d'actions lentes, ont lieu de la surface à l'intérieur jusqu'au centre, de proche en proche, sans que les corps perdent leur forme; ce qui toutefois ne peut avoir lieu qu'autant que des éléments sont transportés du dedans au dehors, tandis que d'autres éléments sont transportés du dehors au dedans. On ne voit que les forces électriques qui puissent opérer de semblables transports. On entend par cémentation l'action moléculaire en vertu de laquelle des éléments de différents corps sont introduits dans l'intérieur des corps, tandis que d'autres sont expulsés, et cela sans que le corps perde sa forme.

L'exemple le plus frappant que l'on puisse citer d'une cémentation naturelle, est, sans contredit, celui des pyrites aurifères de Sibérie, qui, sous l'influence des agents atmosphériques, ont perdu leur soufre, et ont pris à l'eau son oxygène pour se transformer en hydrate de peroxyde, en conservant leur forme. Les pyrites qui éprouvent cette transformation sont précisément celles qui renferment des quantités notables d'or dans un état de division extrême, et

quelquefois disséminé çà et là en petits morceaux visibles à l'œil. Ne peut-on pas admettre que le couple voltaïque or et persulfure de fer détermine l'action électro-chimique très-lente en vertu de laquelle s'opère le double transport dont il est question? L'action commence d'abord à la surface; il se forme naturellement de l'hydrate de peroxyde de fer avec dégagement d'hydrogène sulfuré, ou seulement d'hydrogène avec dépôt de soufre. Les molécules du nouveau composé sont probablement assez écartées pour laisser passer les éléments transportés par l'effet du courant résultant de l'oxydation de la couche placée au-dessous de celle qui est hydratée.

Avant d'exposer comment nous concevons que s'effectue la cémentation, en s'appuyant sur l'action des forces électriques, il est nécessaire d'indiquer la manière dont s'opère dans quelques cas l'isomorphisme pour concevoir le mouvement moléculaire qui le détermine.

Certaines substances éprouvent quelquefois sous l'influence de la chaleur ou à la température ordinaire, un mouvement moléculaire tel qu'il en résulte un système cristallin différent du premier. Le sulfate de zinc en est un exemple. Toutes les fois que la solution de ce sel n'est pas assez concentrée pour qu'il se forme à sa surface une pellicule et que la température ne s'élève pas à 50°, ce composé cristallise en pyramide à quatre faces scalènes, dont les trois axes sont perpendiculaires entre eux.

Si la température est plus élevée, on a encore des cristaux dérivant d'une pyramide à quatre faces scalènes; mais cette fois l'axe est perpendiculaire à la base.

Si l'on élève les cristaux de la première espèce à une température supérieure à 52°, certains points de leur surface deviennent opaques, et l'on voit rayonner de chacun d'eux des cristaux appartenant à la deuxième espèce.

L'arragonite, chauffée jusqu'à 60 ou 70°, éclate en mille petits fragments sans perdre d'acide carbonique, elle se transforme alors en carbonate de chaux, dans le système rhomboïdal, en spath calcaire.

Ces faits montrent incontestablement que les molécules des corps éprouvent quelquefois un déplacement qui peut changer leur groupement. Cela posé, passons à la cémentation, et citons d'abord des exemples.

La chaux sulfatée anhydre prend à l'air une certaine quantité d'eau sans changer de forme. Cette eau n'est pas de l'eau interpo-

sée, mais de l'eau de combinaison. Cette action a dû s'opérer de la surface au centre, comme pour les pyrites aurifères.

On trouve à Chessy des cristaux de cuivre carbonaté bleu, recouverts de cuivre carbonaté vert, fibreux. Ce dernier se forme aux dépens du cuivre carbonaté bleu qui perd une portion de son acide, laquelle est remplacée par une quantité correspondante d'eau.

Les cristaux octaèdres de cuivre oxydulé éprouvent des changements semblables. Le fer spathique se change peu à peu en hydrate de peroxyde, et se présente alors sous la forme d'une masse terreuse brunâtre. Nous pourrions encore citer le plomb sulfuré hexaèdre, qui est transformé en sulfate de plomb ; le phosphate de plomb, changé en plomb sulfuré, dont le clivage est le même que celui qui convient à la galène.

Nous arrivons maintenant à la théorie électro-chimique du phénomène qui joue un grand rôle dans la nature. Pour fixer les idées, prenons la cémentation en vertu de laquelle le fer, en se combinant avec le carbone à l'aide de la chaleur, se change en acier. On doit d'abord poser en principe que lorsqu'un corps éprouve les effets de la cémentation, il est indispensable que les interstices moléculaires livrent passage aux particules qui entrent et sortent, sans quoi le phénomène ne serait pas possible.

Quelques chimistes ont admis que, dans la production de ce phénomène, le gaz oxyde de carbone formé dans la combustion du charbon est l'agent qui pénètre successivement dans le fer. Ce gaz, dès l'instant qu'il est en contact avec le fer à une température élevée, abandonne une portion de son carbone pour se changer en gaz acide carbonique, qui est expulsé par les mêmes interstices qui ont donné passage au gaz oxyde de carbone. Le gaz acide carbonique, dès qu'il est en contact avec le charbon, se change de nouveau en gaz oxyde de carbone, qui rentre dans le fer, ainsi de suite. Pour compléter l'explication, il faut admettre, ce qui est très-possible, que par l'action de la chaleur les molécules sont suffisamment distendues pour que l'entrée des molécules de gaz oxyde de carbone et la sortie de celles du gaz acide carbonique puissent s'effectuer. Voyons maintenant comment on peut concevoir la cémentation comme étant un phénomène électro-chimique.

Arrêtons-nous un instant sur les effets électriques de transport observés par Fusinieri, et dont il a déjà été question dans cet ouvrage (tome Ier, page 283). On a vu que lorsque l'étincelle électrique



traverse l'air en sortant d'un conducteur en laiton, elle emporte avec elle du laiton à l'état de fusion et des parties incandescentes de zinc. Il peut aussi être transporté de l'argent d'un globe d'argent dans l'intérieur d'une plaque de cuivre, laquelle est souvent perforée dans une étendue de plusieurs centimètres. Quand le passage d'une surface à l'autre s'effectue obliquement, une portion de l'argent reste alors emprisonnée dans l'ouverture, et une autre portion pénètre dans la boule de l'excitateur. L'or transporté par l'étincelle électrique joue le même rôle par rapport à l'argent qu'il traverse, en ajoutant toutefois que dans cette circonstance il y a réciprocité d'action, c'est-à-dire que si l'étincelle éclate entre l'argent et le cuivre, il y a transport de l'argent dans le cuivre, et du cuivre sur l'argent. Ces faits prouvent que le courant électrique, en cheminant dans les corps solides, peut transporter avec lui les éléments qu'il a rencontrés sur son passage. Dès lors il est permis de croire que, si ces éléments ont une forte affinité pour quelques-uns de ceux qui composent ces corps, le courant abandonnera les premiers pour en prendre d'autres.

Basons-nous maintenant pour expliquer la cémentation sur les effets électriques produits dans les actions chimiques, et en particulier dans la combustion du charbon, effets qui ont été décrits assez complétement pour qu'il soit utile de les rappeler ici.

Fig. 131.

Soit *fff* une rangée d'un certain nombre d'atomes de fer, *f′f′f′* la rangée contiguë de molécules de même métal; *ccc* et *c′c′c′*, deux rangées contiguës de carbone. Dès l'instant que *f* et *c*, pour former de l'acier, se combinent ensemble, *fff* laissent dégager de l'électricité négative, tandis que *ccc*, jouant le rôle d'acide, dégagent de l'électricité positive. Il s'opère donc un courant électrique à l'aide des particules non encore combinées; or les atomes composés *fc*, *fc*, *fc*, dont la température est au rouge, se trouvent évidemment dans un état d'équilibre instable à l'égard de *f′f′f′* et de *c′c′c′*, attendu que la force d'agrégation qui les unissait à ces derniers doit être très-affaiblie et même annulée; par suite de cette instabilité, *fc*, *fc*, *fc* peuvent donc exécuter certains mouvements oscillatoires autour de leur position d'équilibre, en obéissant à l'action du courant. Or, dès l'instant que *ccc* entrent dans la sphère d'activité de *f′f′f′*, et *fff* dans celle de *c′c′c′*, il en résulte une double combinaison de *ccc* avec *f′f′f′*, et de *fff* avec *c′c′c′*, au moyen de laquelle *ccc*

pénètrent dans l'intérieur du fer. En continuant le même raisonnement, on conçoit comment la seconde rangée d'atomes de carbone peut céder la place à une autre, et ainsi de suite. C'est alors qu'il se forme deux atomes d'acier, l'un *fc*, et l'autre *fc'*. Dans ce mouvement moléculaire, les états électriques des atomes doivent jouer un très-grand rôle ; et, en effet, *f* est électro-positif, *c* électro-négatif; *cf* doit être nécessairement positif par suite de l'état électrique de *f*, avec lequel il est en contact ; alors, dans le mouvement d'oscillation, *f'* et *c*, étant dans deux états électriques contraires qui caractérisent l'état naissant, peuvent se combiner ensemble ; il en est de même de *f* à l'égard de *c'*.

Il faut admettre que l'action de la chaleur communique aux molécules une certaine mobilité ; supposition très-admissible, puisque cette mobilité se manifeste dans quelques sels à des températures peu élevées, comme le sulfate de zinc en est un exemple quand on le chauffe à + 52°. Rien ne s'oppose donc à ce que l'on admette un mouvement moléculaire à de basses températures dans certains corps, et à des températures plus élevées dans d'autres. Telles sont les données les plus rationnelles qui peuvent être invoquées pour expliquer la cémentation, en s'appuyant sur les effets de transport de l'électricité.

Nous allons donner quelques exemples de cémentation où l'électricité joue le rôle principal.

On a mis dans un tube rempli par un bout d'argile humectée avec de l'eau salée, sur une longueur de 3 centimètres, une solution saturée de chlorure de sodium (voir page 62, fig. 60) et on l'a plongé, par le bout préparé, dans un bocal rempli de la même solution, où se trouvait une lame de zinc, puis on a introduit dans le tube un morceau de minerai d'argent recouvert de chlorure de ce métal, et autour duquel était enroulé un fil d'argent que l'on a mis en communication avec la lame de zinc pour fermer le circuit. L'oxydation du zinc a déterminé la production d'un courant électrique dont l'action a été suffisante pour décomposer superficiellement le chlorure d'argent ; le chlore a été enlevé, il s'est combiné avec le sodium provenant de la décomposition du chlorure de la même base, et l'argent est resté. L'action a continué ensuite de proche en proche jusque dans l'intérieur de la masse de chlorure d'argent. L'argent était en partie désagrégé, attendu que le courant avait trop d'intensité pour que ses molécules pussent prendre un groupement régulier.

Dans un autre appareil disposé de la même manière que le pré-

cédent, si ce n'est qu'à la place du tube on a mis un entonnoir dont le bec, préparé avec de l'argile, plongeait dans le bocal, on y a placé un minerai d'argent beaucoup plus gros que le précédent, et sur la surface duquel le chlorure était réparti inégalement. La décomposition de chlorure d'argent a eu également lieu; mais le métal réduit était contourné, branchu, comme s'il eût passé avec pression dans les trous d'une filière.

On a substitué, à la solution saline du tube ou de l'entonnoir, de l'eau qui n'exerce aucune action dissolvante sensible sur le chlorure d'argent; la décomposition de ce dernier s'est effectuée également, quoique beaucoup plus lentement. L'argent a conservé la forme du chlorure; ces molécules étaient tellement agrégées, que la masse s'est laissée couper assez difficilement avec un instrument tranchant; les surfaces mises à découvert avaient l'éclat métallique.

En mettant dans le bocal une solution de chlorure de sodium étendue afin d'avoir une action chimique plus lente, l'agrégation a été plus forte. Si l'on n'eût mis seulement que de l'eau, l'action électro-chimique aurait été plus lente encore, l'agrégation, par conséquent, plus considérable, et l'argent probablement aurait pu être travaillé au marteau. Cette expérience aurait demandé beaucoup de temps, tandis que celle faite avec une solution étendue de chlorure de sodium n'a duré que quelques semaines.

Voilà donc une véritable cémentation produite au moyen de l'électricité, à la température ordinaire. Cette action ne peut avoir lieu qu'autant que les pores de la masse métallique agrégée ont des dimensions telles, que le chlore gazeux puisse les traverser du dedans au dehors. En même temps que cet effet avait lieu, les molécules d'argent cristallisaient.

En opérant avec un cylindre de chlorure d'argent obtenu en faisant fondre ce composé dans un tube de verre de quelques millimètres de diamètre, le résultat a été le même que celui que l'on avait obtenu dans l'expérience précédente, c'est-à-dire qu'il y a eu transformation du chlorure en argent métallique sans que la forme du cylindre ait changé.

Cette cémentation électro-chimique est analogue à celle que M. d'Arcet a observée, à la Monnaie, dans des circonstances à peu près semblables. Un barreau d'acier avait été abandonné dans une armoire, à peu de distance d'un flacon renfermant une dissolution de sulfate d'argent, et qui avait une fêlure par laquelle filtrait peu à peu la dissolution. Celle-ci, ayant atteint la barre d'acier, a réagi

peu à peu sur elle, en vertu d'une action voltaïque lente, et, au bout de plusieurs années, l'argent s'était tellement bien substitué au fer, que l'on ne trouva plus à la place du barreau d'acier qu'un barreau d'argent malléable. Il y a eu cémentation électro-chimique, dans ce cas-ci comme dans les précédents, en raison du contact du fer et de l'argent. Les éléments électropositifs du sulfate d'argent ont dû traverser les pores du dépôt superficiel d'argent pour réagir sur les parties intérieures de la barre d'acier, tandis que le fer était enlevé par une action dirigée en sens inverse; ces effets sont analogues à ceux qui ont lieu dans la cémentation du fer pendant sa transformation en acier.

Les effets de réduction, opérés sur des substances regardées comme insolubles, ne sont pas particuliers au chlorure d'argent; on les obtient encore avec plusieurs composés naturels de ce métal, tels que le sulfure, l'antimonio-sulfure, l'arsénio-sulfure et autres sulfures multiples, avec des différences néanmoins résultant de leur composition.

Avant de passer à l'examen des phénomènes analogues qui ont lieu dans quelques gîtes métallifères, nous nous arrêterons un instant sur la cémentation électro-chimique, qui doit jouer un rôle dans la nature.

Il a été démontré précédemment que, dans la décomposition électro-chimique du chlorure d'argent en masse, le chlore gazeux traverse les interstices moléculaires qui, dès lors, doivent avoir des dimensions suffisantes pour laisser passer les parties élémentaires des corps transportées par un courant électrique ayant peu d'intensité. On peut supposer que le passage des parties matérielles à travers les masses se fait avec d'autant plus de facilité que le courant a plus d'intensité; par conséquent, plus les interstices moléculaires sont petits, plus le courant doit être énergique pour les traverser avec des éléments divers.

D'un autre côté, il n'existe pas, dans la terre, de zinc et de fer à l'état métallique, produisant par leur oxydation des courants électriques capables de réagir chimiquement; si donc nous voulons donner une origine électrique à certains phénomènes naturels, il faut chercher d'autres substances très-abondantes dans la plupart des formations terrestres, et dont l'altération, sous l'influence des agents atmosphériques et de l'eau, produit des effets électriques semblables à ceux que l'on obtient avec le zinc. Parmi ces substances, nous prendrons une des plus abondantes, la pyrite ordinaire ou protosulfure de fer, qui se change peu à peu, au contact de l'air et de l'eau, en protosulfate.

Pour montrer que le contact d'une pyrite avec une substance non altérable à l'air est capable de produire des effets électro-chimiques semblables à ceux précédemment décrits, on met dans un bocal une dissolution saturée de sulfate de cuivre, avec une lame de platine ou un morceau de charbon bien recuit, de coke ou d'anthracite; dans la solution plonge le bec, préparé avec de l'argile, d'un entonnoir contenant une solution très-étendue de carbonate de soude ou de chlorure de sodium, où se trouve un fragment de pyrite décomposable qui est mis en communication avec la lame ou l'anthracite, au moyen d'un fil de platine. La décomposition lente de la pyrite suffit pour produire un courant capable d'opérer la décomposition du sulfate de cuivre. On obtient un effet semblable en mettant en contact un morceau de pyrite avec un morceau de coke ou autres substances conductrices non altérables réunis ensemble au moyen d'un fil enroulé autour, et, plongeant le tout dans de l'eau légèrement salée, on ne tarde pas à s'apercevoir que l'altération de la pyrite est plus rapide que si le contact des deux substances n'avait pas eu lieu.

Cette disposition doit se rencontrer fréquemment dans la nature. Si l'on joint encore à ces conditions les réactions résultant de la présence de substances conductrices de l'électricité, et dont il a été fait précédemment mention, on aura une idée du grand nombre de composés qui peuvent se former naturellement sous l'influence des forces électriques. S'il ne nous est pas toujours possible de les reproduire dans nos appareils, il faut s'en prendre au temps qui nous manque, et qui n'est rien dans la nature.

Passons en revue quelques-uns des phénomènes naturels qui ont des rapports immédiats avec les faits précédemment exposés. A la partie supérieure de certains filons argentifères se trouve un minerai appelé *pacos*, qui est en masses cariées de nature argilo-calcaire, et quelquefois quartzeuse, ayant une couleur plus ou moins brune, et renfermant de l'argent, soit à l'état de chlorure, soit à l'état métallique. Ce minerai porte évidemment l'empreinte de fortes altérations. Sur certains échantillons, l'argent forme des dentrites ou des tubercules cristallins, dont les parties offrent peu de cohérence. Quand on compare ces échantillons à ceux recouverts de chlorure d'argent, dont on a opéré la décomposition électro-chimique, on est frappé de la ressemblance sous le rapport de l'état moléculaire et de l'aspect; on est conduit par là à admettre une origine commune dans le mode de formation du dépôt d'argent. Il

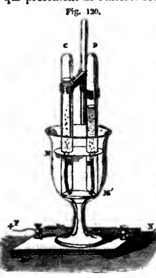
en est de même à l'égard de lames et de feuilles d'argent qui se trouvent dans des argiles découvertes, il y a quelques années, en Amérique, et de petites masses d'argent adhérant à des roches décomposées, ces lames et ces petites masses pouvant être considérées comme le résultat d'une cémentation électro-chimique. Or, qu'a-t-il fallu à ces minerais pour les amener dans l'état où on les les trouve ? Des pyrites décomposables, de l'eau renfermant ou ne renfermant pas de chlorure de sodium, des matières carbonacées conductrices, et du chlorure ou du sulfure d'argent.

CHAPITRE III.

Préparation des corps simples et composés.

Corps simples non métalliques et leurs acides. Nous allons montrer comment on a fait usage de l'électricité pour la préparation d'un grand nombre de produits, en commençant par les corps simples non métalliques, mais en ne nous attachant seulement qu'à ceux qui présentent de l'intérêt sous le point de vue électro-chimique.

Fig. 120.



Oxygène. Les gaz oxygène et hydrogène peuvent être considérés comme les corps les plus faciles à obtenir par l'action de l'électricité; il suffit, dans un appareil à décomposer l'eau, dans un voltamètre semblable à celui de la figure 120, de recueillir les gaz transportés aux deux pôles, pour avoir isolément ces deux substances; nous n'insisterons donc pas sur leur préparation. Le gaz oxygène est très-peu soluble dans l'eau, puisqu'elle n'en dissout à la température ordinaire que $\frac{1}{27}$ de son volume. Sa présence dans l'eau, soumise à la décomposition électro-chimique, quand celle-ci n'est pas très-pure, donne lieu à la

production de composés secondaires, qui empêchent que l'on recueille au pôle négatif tout l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau (voir page 21).

On peut obtenir isolément l'oxygène dans la décomposition d'une solution aqueuse qui renferme un sel capable d'absorber l'hydrogène à l'état naissant.

Hydrogène. Ce gaz est encore moins soluble dans l'eau que le précédent; car il ne s'en dissout que 0,015 de son volume. Sa présence dans l'eau traversée par un courant électrique détermine également la production de composés secondaires; il se forme ordinairement au pôle négatif de l'ammoniaque, si elle renferme de l'azote ou des composés azotés. On obtient ce gaz avec un appareil simple, en opérant sur de l'eau tenant en dissolution du protosulfate de fer; l'affinité de l'oxygène de l'eau pour le protoxyde de fer aide à la décomposition électro-chimique, il se forme du persulfate de fer, et l'hydrogène se dégage (E. Becquerel).

L'hydrogène se combine avec l'oxygène dans l'eudiomètre, au moyen de l'étincelle électrique, quand ils sont mélangés dans le rapport en volumes de 2 du premier et de 1 du second. Si l'un de ces gaz est en excès, le résidu reste dans l'eudiomètre, et on le fait passer dans un tube gradué pour déterminer son volume, d'où l'on conclut les proportions de gaz employées (voir page 11).

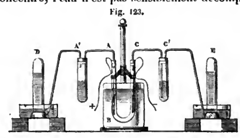
Azote. Il est très-difficile d'obtenir de l'azote parfaitement pur au moyen de l'électricité, attendu que toutes les dissolutions qui renferment les composés azotés soumis à l'action d'un courant donnent, en même temps que l'azote, de l'hydrogène ou de l'oxygène, selon le rôle qu'il joue dans la combinaison. S'il se comporte comme acali, il est transporté au pôle négatif, où l'hydrogène se rend également, et il se forme alors de l'ammoniaque. S'il joue le rôle d'élément électro-négatif, il se dépose au pôle positif où se porte également l'oxygène; et, dans ce cas, on a un mélange d'oxygène, d'azote et d'ozone, et du gaz nitreux ou de l'acide nitrique suivant les proportions du gaz.

Les composés solubles d'azote les plus simples que l'on puisse soumettre à l'action d'un courant électrique, par l'intermédiaire de deux lames de platine, sont l'acide nitrique très-concentré et l'ammoniaque, composés dans lesquels l'azote joue un rôle différent. Dans le premier cas, on obtient sur l'électrode positive de l'oxygène, et sur l'autre du gaz nitreux; dans le second, de l'azote sur l'électrode positive, lequel se combine avec l'oxygène prove-

nant de la décomposition de l'eau, d'où résulte de l'acide nitrique qui se combine avec l'ammoniaque, et sur l'électrode négative de l'hydrogène.

Chlore. Si l'on veut obtenir une certaine quantité de chlore avec un appareil voltaïque composé de plusieurs éléments, il faut opérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, ainsi qu'on le représente dans la figure 123, et prendre pour électrodes deux lames de platine : il se dégage au pôle positif du chlore mélangé de quelques produits chlorés, et au pôle négatif de l'hydrogène. Quand l'acide est très-concentré, l'eau n'est pas sensiblement décomposée.

Fig. 123.



Lorsqu'on soumet à l'action décomposante de l'électricité des chlorures en fusion, comme le chlorure de calcium, de magnésium, en même temps que le métal se transporte au pôle négatif, il se dégage du chlore au pôle positif.

Brome. Ce corps liquide est mauvais conducteur de l'électricité ; mélangé avec de l'eau, il devient conducteur; en combinaison à l'état de bromure, il se comporte en général, à l'égard du courant, comme le chlore et ainsi qu'on l'a vu page 24 ; cependant, quand on emploie un seul élément avec de l'eau chlorée, le chlore aide à la décomposition de l'eau, tandis qu'avec des solutions aqueuses de brome il faut ajouter une certaine quantité de sel marin ou d'acide sulfurique à l'eau pour la décomposer. Cette addition a pour but d'augmenter la conductibilité du liquide.

Iode. Les composés iodurés sont ceux qui cèdent le plus facilement leurs principes à l'action des forces électriques ; ils permettent de manifester rapidement la présence de l'iode. On le prouve en opérant avec des bandes de papier préparées avec de l'amidon et humectées d'une solution d'iodure de potassium ; un seul élément suffit pour décomposer cette combinaison : l'iode est mis à nu au pôle positif, et, en se combinant avec l'amidon, donne une teinte bleue caractéristique à cette substance. Ce que nous avons dit

page 25 touchant la présence du brome dans l'eau soumise à l'action décomposante de l'électricité s'applique aussi à l'iode.

Fluor. Ce corps n'a pu être isolé jusqu'ici, même avec le concours des forces électriques qui est si puissant. Voici les essais qui ont été tentés à cet égard : Davy avait exposé dans un vase de verre du fluorure d'argent à l'action du chlore gazeux; ce dernier se combina avec l'argent, tandis que le fluor expulsé se combina avec le verre, et remplaça l'oxygène de la soude et de la silice en opérant avec un vase de platine, la surface du vase se couvrit de fluorure de platine.

L'un de nous a employé un moyen électro-chimique qui n'a pas eu plus de résultat que le précédent : on plaça sous une cloche une petite spirale en platine terminée en pointe, dont les deux bouts communiquaient à deux fils de platine d'un plus gros diamètre que celui de la spirale, passant par deux ouvertures pratiquées aux parois de la cloche et en relation avec une pile à la Wollaston de 12 éléments. La cloche fut placée sur la platine d'une machine pneumatique (voir tome Ier, page 316). Quand l'air intérieur eut été desséché par le chlorure de calcium, on fit le vide, et la communication fut établie avec la pile. La spirale, dans laquelle de très-petits fragments de fluorure de calcium avaient été placés rougit aussitôt, l'incandescence fut des plus vives pendant plusieurs secondes. La communication avec la pile fut interrompue, on fit rentrer l'air, et on trouva que le fluorure de calcium avait été en partie décomposé; il rougit le papier de curcuma. La surface du fil de platine était recouverte d'une pellicule grisâtre : le fluorure avait donc été décomposé hors de l'influence de l'eau et de l'air, mais en présence du platine (Becquerel).

Quand on soumet à l'action décomposante de l'électricité des fluorures en fusion ignée, tels que les fluorures de calcium, de potassium d'argent, il se transporte un métal ou une base au pôle négatif, et un gaz ayant des réactions très-énergiques se dégage au pôle positif. On n'a pu constater si ce gaz était du fluor ou non, mais cela est probable, en raison des réactions qu'il présente et des effets qu'il produit (Fremy).

Soufre. On obtient facilement des cristaux de soufre, dont les dimensions peuvent s'accroître, pour ainsi dire, indéfiniment, quand l'opération est bien conduite. On prend, à cet effet, deux bocaux en verre; dans l'un on verse une solution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une solution alcoolique de sulfocarbonate de potasse; puis

on établit la communication entre les deux liquides, d'une part avec un tube de verre recourbé rempli d'argile humectée d'une solution de nitrate de potasse, et de l'autre, avec un arc métallique composé de deux lames, l'une de cuivre, l'autre de plomb, la première plongeant dans le sulfate, la seconde dans le sulfocarbonate. Dans cet appareil, le plomb est le pôle positif, et le courant a assez d'énergie pour décomposer le sulfate de cuivre : le cuivre est réduit; l'oxygène et l'acide sulfurique sont transportés sur le plomb. L'acide, dans son trajet, décompose le nitrate de potasse par suite d'une plus forte affinité pour la potasse que l'acide nitrique. L'acide nitrique et l'oxygène réagissent sur le plomb et le sulfocarbonate de potasse; il se forme alors différents produits dont nous n'avons pas à nous occuper pour l'instant. Nous dirons seulement qu'une partie du soufre est mise à nu et cristallise en octaèdres à base rhomboïdale sur la lame de plomb. Dans une expérience qui dura un mois, ces cristaux avaient atteint un millimètre de côté. On obtient également de jolis cristaux sur des lames de platine, au moyen de l'appareil dont nous avons donné la description page 65, en faisant connaître un procédé pour obtenir cristallisés les sulfates insolubles (Becquerel).

Tellure. Ritter a remarqué le premier que, lorsque le tellure constitue le pôle négatif d'une pile, l'hydrogène qui se dégage se combine avec cette substance; on obtient ainsi du gaz hydrogène telluré, et un précipité brun clair que Ritter lui-même considérait comme du tellurure d'hydrogène, mais qui n'est, d'après M. Magnus, que du tellure dans un grand état de division et ne renfermant pas d'hydrogène.

Phosphore. Ce corps à l'état solide est mauvais conducteur de l'électricité; fondu, d'après Davy, et soumis à l'action voltaïque, il y a formation d'hydrogène phosphoré. De ce fait, il en a tiré la conséquence qu'il pourrait bien se faire que le phosphore transparent contînt de l'hydrogène, car on ne pourrait admettre qu'il renfermât de l'eau.

Carbone. Le carbone, suivant la pureté du corps auquel appartient sa constitution physique, est bon ou mauvais conducteur de l'électricité. L'anthracite conduit bien, tandis que le diamant est privé de cette faculté.

Pour avoir un charbon bon conducteur, il faut recuire du charbon ordinaire dans un creuset brasqué, à une température élevée, puis le laisser refroidir lentement hors du contact de l'air. Si l'on

veut augmenter sa conductibilité, on le plonge encore rouge dans un bain de mercure. C'est entre deux pointes de charbon ainsi préparé que l'on produit dans le vide, avec une pile puissante, les phénomènes si étonnants d'incandescence (voir tome I[er], page 335).

Le charbon ordinaire bien recuit est également employé comme électrode dans les appareils électro-chimiques, et avec d'autant plus d'avantage que l'oxygène ne peut exercer sur lui aucune action.

La houille ne conduit pas l'électricité, à raison des matières bitumineuses qu'elle contient; mais à l'état de coke elle conduit bien, et peut servir avec avantage dans les grandes opérations de décomposition électro-chimique. Le coke toutefois présente un inconvénient que nous devons signaler, et qu'on évite en le traitant préalablement par les acides, puis le lavant après dans l'eau. La houille renferme ordinairement des pyrites que la combustion ne décompose souvent qu'en partie; si donc on emploie le coke comme électrode négative sans avoir été traité par les acides, il se dégage du gaz sulfhydrique.

Parmi les variétés de charbons qui conduisent bien l'électricité, on peut ranger les dépôts qui se forment dans les appareils pour l'éclairage au gaz. On sait que, dans ces appareils, une huile empyreumatique retombe du tuyau ascendant de la cornue échauffée, et que les gouttes se carbonisent en tombant les unes sur les autres, et forment des masses de charbon dur, gris, plus compacte que le graphite, ayant l'aspect brillant d'un métal, et présentant les apparences d'une végétation.

Le charbon bien recuit, plongé dans une dissolution ammoniacale d'or, se couvre d'une belle couche d'or. Ainsi préparé, le charbon étant bien meilleur conducteur qu'avant, peut servir dans les expériences électro-chimiques; il pourrait servir probablement à faire reconnaître des traces de mercure dans une dissolution. Une dissolution ammoniacale d'argent ou de cuivre rendrait également le charbon bon conducteur.

Arsenic. Ce corps est conducteur de l'électricité, et, sous ce rapport, se rapproche des métaux; mais ses propriétés chimiques le classent parmi les métalloïdes. Les courants électriques réduisent avec une grande facilité les composés arsenifères. Les appareils électro-chimiques simples procurent en peu de temps une certaine quantité d'arsenic. M. Edm. Davy dispose de la manière suivante son appareil destiné à réduire l'arsenic: il fait usage d'une lame de

zinc et d'une lame de platine, la première en feuille mince, la seconde façonnée en creuset ou en cuiller. Quand on veut opérer la décomposition d'une solution qui renferme de l'arsenic ou même une autre solution de cette substance, on y ajoute quelques gouttes d'acide et on met le tout dans la cuiller de platine, puis on plonge dedans la lame de zinc préalablement mise en contact avec le platine; aussitôt après, l'arsenic se dépose sur la surface du platine, pôle négatif du couple voltaïque. La cuiller de platine est destinée à concentrer la dissolution.

Si l'on veut opérer sur les arséniates de chaux, sur l'acide arsénique, les sulfures d'arsenic, il faut les traiter préalablement avec de l'acide nitrique. Voici comment on fait cette préparation avec le sulfure rouge d'arsenic. On prend une certaine quantité de ce composé, on le réduit en poudre, et on en met une petite quantité avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré dans la cuiller de platine dont on élève la température, afin d'opérer la décomposition du sulfure et chasser ensuite l'excès d'acide; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et la réduction de l'arsenic commence aussitôt que l'immersion du zinc a lieu. Les pyrites arsenicales doivent être traitées de la même manière.

Les arséniates de cuivre exigent un autre traitement. Le composé est dissous dans quelques gouttes d'acide hydrochlorique, et l'on chauffe ensuite dans la cuiller de platine. A l'instant où l'action voltaïque se manifeste, l'arsenic est réduit; mais si l'on traite par l'acide nitrique étendu, qu'on fasse bouillir et qu'on ajoute assez d'eau pour faire une dissolution, le cuivre seul est réduit. En détruisant le contact avec zinc, le cuivre est redissous par l'excès d'acide; en maintenant le contact du zinc, l'arsenic forme un cercle sur le platine, tandis que le cuivre se montre au delà.

Quand on veut obtenir réuni l'arsenic précipité sur une feuille de platine, on introduit celle-ci dans un tube fermé d'un bout, et l'on chauffe à la lampe à alcool; l'arsenic se sublime aussitôt. Par ce procédé, la quantité d'arsenic qui s'attache au platine est quelquefois moindre d'un demi-milligramme, et on peut, par ce procédé, rendre sensible des quantités dix fois moindres. On emploie avec avantage le creuset, quand il est revêtu intérieurement d'une couche d'or très-mince; dans ce cas, la couleur de l'or est masquée par la couleur gris d'acier sombre de l'arsenic. Si l'on joint à ces caractères l'odeur alliacée qu'on ressent quand on expose la cuiller à l'action de la chaleur, et l'insolubilité du dépôt dans l'acide chlor-

hydrique concentré, on a tous les caractères propres à l'arsenic.

Ce procédé électro-chimique pourrait être employé dans des cas de médecine légale où l'on désirerait constater la présence de très-faibles quantités d'arsenic.

Bore. Ce corps, radical de l'acide borique, est peu soluble dans l'eau, n'est point conducteur de l'électricité, et par conséquent est électrique par frottement.

Davy a fait quelques tentatives pour l'obtenir par l'action décomposante de l'électricité. Voici comment il s'exprime à cet égard :

« J'avais remarqué que, dans l'électrisation de l'acide boracique « humecté, on voyait paraître à la surface négative une matière « combustible de couleur foncée; mais des circonstances indépen- « dantes de ma volonté m'ont empêché de suivre ce fait, qui me « semble cependant annoncer une décomposition. » (*Bibliothèque britannique,* I, p. 39, *Sciences et arts,* p. 67.)

Dans un autre mémoire de Davy, on trouve encore le passage suivant :

« Dans le cours du printemps et de l'été, je fis plusieurs essais « pour rassembler une certaine quantité de cette substance, et la « soumettre à un examen scrupuleux. Lorsque l'acide boracique « était exposé entre deux surfaces de platine, recevant toute l'ac- « tion de 500 paires, aussitôt, sur la surface négative, il se formait « une matière brun-olive qui augmentait graduellement en épais- « seur et finissait par paraître presque noire. Elle était permanente « dans l'eau, mais soluble avec effervescence dans l'acide nitrique « chaud. Chauffée au rouge sur le platine, elle brûlait lentement « en donnant des fumées blanches qui rougissaient légèrement le « papier de tournesol humecté, et laissait une masse noire, qui, « lorsqu'elle était examinée au microscope, paraissait vitreuse à la « surface et constituait évidemment un acide fixe. »

Ces expériences semblaient montrer clairement la décomposition et la recomposition de l'acide borique; mais comme le bore est mauvais conducteur de l'électricité, l'action électro-chimique, pour l'obtenir, devait cesser aussitôt que la lame de platine négative en était recouverte d'une couche très-mince.

Silicium. Ce corps, étant très-mauvais conducteur de l'électricité, est très-difficile à obtenir électro-chimiquement. Davy n'obtint aucun résultat dans les tentatives qu'il fit pour décomposer la silice avec des piles formées d'un très-grand nombre d'éléments.

Avec les appareils simples, il se produit des effets de décompo-

sition que nous allons décrire : l'appareil dont on fait usage est disposé comme il suit : on prend deux tubes de 3 à 4 millimètres de diamètre et d'un décimètre de hauteur ; l'un des bouts de chaque tube est rempli d'argile humectée d'une solution d'eau salée, sur une longueur d'environ 1 centimètre, et retenue au moyen d'un linge fixé à la paroi avec du fil. Ces tubes plongent par le bout rempli d'argile dans un bocal contenant de l'eau salée ; dans l'un de ces tubes on verse une dissolution saturée de silice en gelée dans l'acide chlorhydrique du commerce, qui renferme toujours une certaine quantité de fer, et dans l'autre une solution saturée de chlorure de sodium ; une lame de zinc plonge dans celle-ci et une lame de platine dans la première, l'une et l'autre sont mises en communication ; l'action électro-chimique est telle, que l'acide chlorhydrique est décomposé, l'hydrogène à l'état naissant réagit aussitôt sur la silice et l'oxyde de fer, la lame de platine se recouvre peu à peu de lamelles cristallisées, ayant un vif éclat et formées de fer et de silicium. Tant que ces lamelles sont soumises à l'action du courant, elles conservent leur éclat ; mais, cette action cessant, elles sont promptement redissoutes. Pour les conserver, il faut les retirer rapidement du tube, les laver dans de l'eau, les faire sécher promptement dans le vide, et les introduire dans un tube de verre avec du potassium et refermer ce tube immédiatement à la lampe (Becquerel).

M. Golding-Bird s'est servi dans des recherches subséquentes d'un couple à courant constant. La solution de silice, dans laquelle se trouve la lame négative, est mise dans un tube de verre, fermé au bas par un diaphragme de plâtre, et plongeant dans une faible dissolution d'eau salée, contenue dans un grand vase où se trouve une lame de zinc. La communication est établie entre les deux lames métalliques et l'appareil voltaïque simple, au moyen de fils métalliques ; avec cette addition de force, il a dû obtenir les mêmes résultats qu'avec l'appareil qui vient d'être décrit. Voici, du reste, de quelle manière M. Golding Bird décrit les effets produits (*Transactions philosophiques*, 1837, p. 27) : « A la solution de silice employée par M. Becquerel, je substituai une solution de fluorure de « silicium dans l'alcool, en faisant passer un courant de gaz fluorique silicé dans de l'alcool rectifié.

« Ayant rempli le plus petit tube de l'appareil décomposant avec « cette solution, et établissant la communication avec la batterie, il « se dégagea des bulles abondantes d'hydrogène sur la surface

« négative du platine, ce qui continua pendant 8 ou 10 heures. Le « platine parut alors terni, et, au bout de 24 heures, un dépôt abon- « dant de silicium s'était fixé sur le platine, à la surface duquel il « adhérait fortement.

« Autour du silicium réduit et suspendu dans le liquide était un « nuage dense de silice gélatineux. En enlevant promptement la « lame de platine, la plongeant dans l'eau, et la pressant entre « deux feuilles de papier joseph, je la desséchai, afin d'enlever la « partie adhérente. Le silicium était presque noir et granulaire; vu « sans une lentille, il présentait une tendance à la forme cristal- « line; il n'était pas déposé sur le platine d'une manière confuse et « irrégulière, mais en stries longitudinales, qui paraissaient suivre « la direction de certaines lignes de petites éminences sur la sur- « face de la lame de platine produites probablement par le déca- « page qui avait été fait avec du sable fin et un morceau de liége.

« Le silicium ainsi obtenu devient d'un blanc de neige lorsqu'il « est brûlé à la flamme d'une lampe à alcool, et se détache du « platine en étincelles légères, étant alors changé en acide silicique. « Il n'est pas très-facile de l'oxyder en entier, vu l'incrustation « d'acide silicique sur le silicium, laquelle le garantit de l'influence « oxydante de l'air, même à une température rouge. Une portion « du silicium détachée du platine ne paraît pas soluble dans l'acide « hydrochlorique; mais lorsque le platine lui-même, avec le sili- « cium qui y adhère fortement, est plongé dans l'acide, il en ré- « sulte une action lente; des bulles d'hydrogène se dégagent de la « surface du platine, le silicium disparaît alors très-lentement, la « solution étant probablement produite par la formation d'un sim- « ple circuit voltaïque, dont le silicium et le platine forment les « deux métaux, et l'acide le fluide excitant. Lorsqu'une solution « aqueuse d'acide fluorique silice est substituée au fluorure de « silicium, le métalloïde est également réduit, mais plus lente- « ment et en moindre quantité, différence provenant, suivant toute « probabilité, de la plus petite quantité de silicium présente dans « la dissolution. »

Hydracides. Acide chlorhydrique. Quand on fait passer dans du gaz chlorhydrique un courant d'étincelles au moyen de conducteurs en or ou en platine, il se transforme en hydrogène et en chlore. Si l'on fait passer une seule étincelle à travers une mélange de parties égales de chlore et d'hydrogène, ce mélange s'enflamme aussitôt, et il en résulte du gaz chlorhydrique. Dès lors ce

corps est composé de parties égales en volume d'hydrogène et de chlore; on obtient en même temps deux volumes de gaz chlorhydrique. Ainsi, la même force qui sépare les éléments sert à les combiner. D'où peut donc provenir cette inversion? Elle ne peut dépendre que du pouvoir calorifique des masses de gaz. Si le mélange de chlore et d'hydrogène s'échauffe par la combinaison des premières molécules, la masse doit détoner rapidement, tandis que, dans un mélange de gaz chlorhydrique, de chlore et d'hydrogène, la propriété calorifique n'étant pas suffisante, la recomposition ne peut s'effectuer.

Les acides bromhydrique, iodhydrique, etc., sous l'influence de l'électricité, doivent éprouver des effets semblables.

Acide sulfhydrique. Un mélange d'acide sulfhydrique et d'oxygène, dans des proportions convenables, donne, dans l'eudiomètre, de l'eau et de l'acide sulfureux. Un volume de gaz explosif et un quart de volume de gaz sulfhydrique détone, ce qui n'a pas lieu avec un demi-volume de ce dernier : il est en partie décomposé par l'action de la chaleur ; le soufre est mis à nu ; l'hydrogène se sépare. On arriverait aux mêmes résultats en faisant traverser ce gaz par des étincelles électriques.

Oxacides. Protoxyde d'azote. Nous plaçons ce gaz avant les acides de l'azote, afin de citer les différentes combinaisons de ce corps avec l'oxygène. Il est décomposé par la chaleur en acide hypoazotique et en azote; il est probable qu'en le faisant traverser par des étincelles électriques, on parviendrait à le décomposer de la même manière.

En faisant détoner dans l'eudiomètre à mercure, au moyen de l'étincelle, un volume de protoxyde d'azote et de deux volumes d'hydrogène, on obtient un résidu gazeux composé d'un volume d'hydrogène et d'un volume d'azote. Il est donc disparu un volume d'hydrogène correspondant à un demi-volume d'oxygène, d'où on conclut que le protoxyde d'azote est formé d'un demi-volume d'oxygène et d'un volume d'azote condensés en un seul.

Bioxyde d'azote (gaz nitreux). Ce gaz est décomposé par la chaleur et les étincelles électriques, il se transforme en azote et en acide nitrique (Berzélius). 5 parties de ce gaz mélangées à 4 parties de gaz ammoniac sont enflammées avec détonation, dans l'eudiomètre, par l'étincelle électrique. On trouve que ce corps est composé de parties égales en volume d'oxygène et d'azote.

Acide azotique (acide nitrique). Cet acide est un des corps qui se

décomposent le plus aisément sous l'influence des forces électriques ; c'est pour ce motif qu'il est fréquemment employé en électro-chimie. La lumière le transforme en gaz oxygène qui se dégage, et en acide hypoazotique qui reste dissous en partie dans l'acide et le colore en brun.

La pile à gaz oxygène (voir tome Ier, page 188), dont les effets sont si remarquables, ne doit ses propriétés qu'à la facilité avec laquelle l'acide nitrique se décompose ; car, en substituant à ce dernier un acide doué de plus fortes affinités, on n'obtient pas, à beaucoup près, les mêmes résultats ; on l'emploie aussi pour faire fonctionner avec plus d'énergie les appareils voltaïques ordinaires, à cause de sa grande faculté conductrice et de son grand pouvoir d'oxydation.

Acide sulfureux. Ce gaz ne se combine avec l'oxygène pur à aucune température ; mais, s'il rencontre ce gaz à l'état naissant, il peut se transformer en un composé plus oxygéné ; c'est pour ce motif que, lorsque l'on décompose électro-chimiquement une dissolution aqueuse d'acide sulfureux dans un tube en U, l'oxygène et l'hydrogène à l'état naissant peuvent, en réagissant sur lui, donner naissance à différents composés.

Si dans un eudiomètre on introduit un mélange d'un volume de gaz explosif et d'un volume de gaz acide sulfureux, il y a détonation et formation d'acide sulfurique ; avec deux volumes d'acide sulfureux, il n'y a pas de détonation.

Acide sulfurique. Cet acide est anhydre ou hydraté, c'est-à-dire combiné avec une certaine quantité d'eau. Dans les deux cas, ses propriétés électriques sont différentes. Dans le premier cas, il est solide, blanc et opaque ; il est fusible à 25° et volatil vers 30°.

L'acide anhydre n'est point conducteur de l'électricité ; mais il n'en est pas de même quand il est hydraté : il joue alors un grand rôle en électro-chimie comme agent producteur. Chimiquement pure, l'eau a un faible pouvoir conducteur (voir tome Ier, page 92) ; l'acide sulfurique anhydre ne conduit pas l'électricité, et cependant leur mélange produit un liquide excellent conducteur. Comment expliquer ce changement dans les propriétés conductrices ? Il ne peut être attribué qu'à un arrangement moléculaire du mélange, arrangement qui résulte de la combinaison de l'eau avec l'acide, laquelle est rendue sensible par le dégagement de chaleur dont le mélange est toujours accompagné. Ce n'est pas le seul exemple que l'électro-chimie nous présente de deux substances, qui, prises

isolément, ne sont pas conductrices de l'électricité ou sont de mauvais conducteurs, et dont le mélange devient bon conducteur de cet agent.

L'acide hydraté concentré, soumis à l'action d'un courant énergique au moyen de lames de platine, donne un dépôt de soufre à l'électrode négative, tandis que l'électrode positive se colore en brun, indice de la production de sulfate de platine; ce composé résulte de la combinaison de l'oxygène provenant de la désoxygénation du soufre avec le platine et de l'acide sulfurique ambiant.

L'acide sulfurique peut être décomposé dans l'appareil en U, dans chaque branche duquel on en met une certaine quantité, et en opérant avec un couple platine et zinc. L'action sur le zinc est des plus vives, et on ne tarde pas à apercevoir des traces de décomposition sur le platine. Les appareils en U ont une puissance d'action qui ne doit pas étonner, car, disposés convenablement, ils sont dans les conditions les plus favorables pour perdre le moins possible de l'électricité dégagée dans la réaction chimique des deux agents producteurs.

Acide phosphorique. Cet acide vitrifié et légèrement humecté avec de l'eau, soumis à l'action voltaïque avec deux fils de platine, donne de l'oxygène au pôle positif et du phosphore au pôle négatif.

Oxyde de carbone. Ce gaz n'est décomposé ni à une haute chaleur, ni par l'électricité.

On détermine la composition de l'oxyde de carbone en faisant détoner dans l'eudiomètre à mercure, par l'étincelle électrique, un mélange de 100 parties de ce gaz et de 100 parties d'oxygène; on trouve un résidu égal à 150 parties. Si on le fait passer dans un tube gradué avec un peu d'eau pour absorder le gaz acide carbonique formé, il ne restera plus que 50 parties d'oxygène. De là on conclut qu'un volume de gaz oxyde de carbone est composé d'un volume de vapeur de carbone et d'un demi-volume d'oxygène.

La détonation dans l'eudiomètre est si violente qu'il faut se mettre en garde contre le danger qui pourrait résulter de la fracture de l'appareil.

Acide carbonique. Quand on soumet ce gaz à l'action d'une série d'étincelles électriques, il se change en oxygène et en gaz oxyde de carbone. On trouve que cet acide est composé d'un volume de vapeur de carbone et 1 volume d'oxygène, condensés en un seul.

Si l'on introduit dans l'eudiomètre 1 volume de gaz explosif et 2 volumes de gaz acide carbonique, il y a détonation; celle-ci n'a pas lieu avec 3 volumes de gaz acide carbonique.

Acide chloro-carbonique. Ce gaz, mélangé avec l'oxygène dans l'eudiomètre, n'éprouve aucune action de la part de l'étincelle électrique; mais, comme l'eau peut le décomposer même à la température ordinaire, on peut en conclure qu'en faisant passer une étincelle électrique à travers un mélange de ce gaz et d'une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène, il y aurait détonation et production d'acide chlorhydrique et de gaz acide carbonique.

Acide silicique (silice). Ce corps s'obtient cristallisé au moyen de couples nombreux et faiblement chargés. M. Cross a soumis à l'action d'une batterie 160 couples de 5 à 7 centimètres de côté, une solution de silicate de potasse, en ayant pris pour diaphragme un morceau de brique poreuse. Au bout de trois semaines, quinze à seize cristaux hexaèdres parurent sur le fil positif qui s'était encroûté de matières siliceuses. Dans une autre expérience, un morceau de schiste argileux ayant été suspendu par des fils de platine dans une solution de silicate de potasse, il se déposa autour du fil positif des masses hexaédriques de silice gélatineuse qui disparurent et firent place à de la calcédoine à l'extrémité du schiste argileux. Avec l'acide fluo-silicique, il obtint un cristal de quartz en prisme hexaèdre qui rayait le verre.

Combinaisons neutres de l'hydrogène avec les métalloïdes. Bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée). Ce corps est intéressant à étudier en électro-chimie, à raison de la facilité avec laquelle on observe les effets électriques produits dans sa décomposition lors de son contact avec un grand nombre de corps, en opérant comme il suit : on commence par former avec les métaux des éponges métalliques analogues à celles de platine; à l'une des extrémités du fil d'un galvanomètre, on fixe une petite cuiller de platine, et à l'autre extrémité, une éponge métallique; on verse dans la cuiller de l'eau oxygénée, et on y plonge l'éponge très-pure à la même température que la cuiller, il y a aussitôt une effervescence produite par le dégagement d'oxygène, puis courant électrique allant de l'éponge au liquide. Quand on opère avec des oxydes ou des métaux qui ne peuvent être transformés en éponges, on emploie des lames métalliques sur la surfaces desquelles se trouvent placées des poussières très-fines de ces substances; on se met en garde contre les effets thermo-électriques, en plaçant ces poussières à l'un des

bouts d'une longue bande de papier joseph humide, dont l'autre bout est appliqué sur la lame de platine.

Phosphure d'hydrogène gazeux. On distinguait jadis en chimie deux phosphures d'hydrogène gazeux, le protophosphure et l'hydrogène perphosphoré; mais aujourd'hui l'on sait que la composition de ces deux gaz est la même, et que la propriété que possède le premier d'être spontanément inflammable est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil. L'un et l'autre se comportent comme il suit sous l'influence de l'électricité.

Quand on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'un volume du premier gaz avec 3 ou 4 volumes d'oxygène, il y a aussitôt détonation, puis formation d'eau et d'acide phosphorique. On trouve que ce gaz est formé de 3 volumes d'hydrogène et d'un volume de vapeur de phosphore condensés en 2 volumes.

Si l'on fait passer une suite d'étincelles dans le second, il finit par se décomposer; le phosphore se dépose sans que le volume change.

Carbures d'hydrogène gazeux. Il existe trois combinaisons gazeuses de carbone avec l'hydrogène : l'hydrogène protocarboné, $C^2 H^4$ (gaz des marais); l'hydrogène bicarboné, $C^4 H^4$ (gaz oléfiant), et le bi-carbure d'hydrogène $C^8 H^3$.

On détermine la décomposition de ces gaz en les mélangeant en quantités convenables avec l'oxygène, et en les enflammant dans l'eudiomètre à mercure au moyen de l'étincelle électrique. Pour l'hydrogène proto-carboné, il faut opérer sur un mélange composé d'un volume de ce gaz et de deux volumes un quart au plus de gaz oxygène; car au delà la combustion n'a plus lieu. On trouve que ce gaz est composé de deux volumes d'hydrogène et d'un volume de vapeur de carbone condensés en un seul.

Pour l'hydrogène bi-carboné, il faut opérer avec un volume de ce gaz et cinq volumes d'oxygène. Il se forme de l'eau qui se condense et du gaz acide carbonique qui reste mêlé à l'excès d'oxygène. On trouve que ce gaz est composé de deux volumes de gaz hydrogène et de deux volumes de vapeur de carbone condensés en un seul.

Métaux. Tous les métaux peuvent être retirés de leurs oxydes au moyen de l'action chimique de l'électricité; mais il ne faut pas croire qu'il faille toujours employer les actions des plus fortes piles pour obtenir la réduction des oxydes. Lorsque l'on soumet à l'ac-

tion d'une pile de Bunsen de 8 à 10 éléments, ou bien d'une pile à auges ou à la Vollaston de 30 couples, ou encore à celle d'un appareil simple, des solutions, de zinc, de fer, d'étain, d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent, d'or, de platine, surtout à l'état de proto-sels, la lame négative se recouvre en peu d'instants de métal réduit; avec de fortes piles, les solutions d'uranc, de chrôme, de magnésium, n'éprouvent aucune décomposition; il faut opérer alors dans certaines conditions pour obtenir la réduction de ces derniers métaux. Quant aux métaux des alcalis, il faut employer un appareil voltaïque composé d'un très-grand nombre de couples, ou bien, si l'on ne se sert que d'un petit nombre de couples, il faut prendre pour électrode négative le mercure, afin de faire concourir l'affinité de ce métal avec l'action de l'électricité pour opérer leur réduction.

En opérant la décomposition des sels fondus, par exemple des chlorures, on peut arriver également à obtenir la réduction de plusieurs métaux, ainsi que nous le verrons plus loin.

M. Bunsen a donné une méthode électro-chimique à l'aide de laquelle il est parvenu à obtenir, au moyen des forces électriques, plusieurs des métaux dont les oxydes avaient paru irréductibles, ou du moins qui présentaient de grandes difficultés; ces métaux sont le chrome, le manganèse, le calcium et le baryum. Cette méthode, qui a de l'analogie avec quelques-unes de celles dont l'un de nous a fait usage dans les actions lentes, consiste à faire passer un courant électrique constant dans la dissolution aqueuse du chlorure dont on veut avoir le métal. Suivant l'action de l'électrode négative, on peut obtenir seulement l'oxyde ou l'un des deux oxydes, quand le métal en a deux, ou bien le métal. Il faut avoir égard encore à la proportion du composé contenu dans la dissolution; le courant et les surfaces polaires restant les mêmes, si l'on ajoute une nouvelle quantité de chlorure, on voit se produire du protoxyde, puis, peu à peu, le métal. Voici comment opère M. Bunsen pour obtenir une grande densité de courant capable de vaincre les affinités les plus énergiques : un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme le pôle positif de la pile. Ce creuset est placé lui-même dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe dans un bain-marie; au centre du creuset de charbon se trouve un petit vase poreux dans lequel on met le liquide à décomposer, puis on y plonge une lame de platine étroite qui constitue l'électrode négative. Au moyen de cette disposition, le courant rayonne de toute

la surface intérieure du creuset de charbon vers la surface très-peu étendue de la lame ou du fil de platine négatif intérieur; le courant, en se concentrant ainsi sur une très-petite surface, y acquiert une très-grande densité, et devient capable de vaincre les plus fortes affinités.

On peut obtenir cristallisés un grand nombre de métaux; il suffit pour cela d'employer une action lente et continue, afin que rien ne s'oppose au groupement régulier des particules. Les appareils électro-chimiques simples précédemment décrits, pages 61 et suivantes, donnent dans ce cas les meilleurs effets. Nous entrerons dans quelques détails à ce sujet en parlant du cuivre (Becquerel).

Potassium. Le potassium est le radical de la potasse, qui n'en est que le protoxyde; il ressemble, quant à l'aspect, au mercure. Sa densité à + 15° est 0,865.

Ce métal entre en ébullition près de la température rouge, et se convertit en un gaz d'un beau vert. Chauffé, il prend feu et brûle avec une grande vivacité; l'étincelle électrique l'enflamme également. Quand on le projette dans l'eau, il prend feu et brûle avec une flamme rouge. Voici les procédés électro-chimiques à l'aide desquels on l'obtient.

Le premier est dû à Davy. On place un morceau de potasse légèrement humectée sur une lame de platine mise en communication avec le pôle positif d'une pile à auges de 200 couples, et on ferme le circuit avec un fil de platine qu'on pose sur la potasse et qui est en relation avec le pôle négatif; aujourd'hui on répète facilement l'expérience avec une pile de Bunsen de 20 ou 30 éléments. Il se manifeste aussitôt une action très-vive; la potasse se fond aux deux parties électrisées. Du côté négatif, il n'y a aucun dégagement de gaz, mais il s'y dépose de petits globules ayant un éclat métallique très-brillant et brûlant avec explosion et une flamme vive à l'instant de leur formation. Ces globules sont le potassium, qui se change en potasse au contact de l'air ou de l'eau.

Ce procédé ne donnant qu'une très-petite quantité de potassium, on a profité de la grande affinité de ce métal pour le mercure, afin de le soustraire à l'action de l'eau et d'en obtenir davantage. Ce principe a été mis en pratique par Seebeck de la manière suivante, en n'employant qu'un appareil composé d'un petit nombre de couples : on pratique une cavité dans un fragment de potasse légèrement humectée, et on la remplit de mercure; ce fragment est ensuite posé sur la lame de platine en relation avec le pôle positif,

tandis que le fil négatif plonge dans le mercure. L'alcali et l'eau sont alors décomposés, leurs principes constituants sont transportés à leur pôle respectif, et le radical de l'alcali, en se combinant avec le mercure, forme un amalgame qui ne se décompose pas, ou du moins ne se décompose que faiblement tant qu'il fait partie du circuit; on le met ensuite dans l'huile de naphte pour le préserver de l'action de l'air. Pour obtenir le potassium pur, on place l'amalgame dans un tube recourbé fermé aux deux extrémités et dont on a chassé préalablement l'air. En chauffant l'extrémité où se trouve l'amalgame, on volatilise le mercure, et le potassium reste. Le potassium obtenu ainsi renferme plus ou moins de mercure.

M. Bird a pu former l'amalgame de potassium dans un petit entonnoir de verre dont le bec était rempli de plâtre, et sur lequel il plaça un tube de verre fermé à l'un des bouts, d'environ 10 à 12 millimètres de diamètre, et à moitié rempli de mercure pur. Ce tube était incliné d'environ 40°, et plongeait partiellement dans la dissolution de sel marin contenue dans le cylindre de l'appareil décomposant. Le cylindre communiquait avec une lame de cuivre de l'appareil à force constante, au moyen d'une lame de zinc amalgamé plongeant dans la dissolution de sel marin. L'entonnoir était alors presque rempli d'une solution de chlorure de potassium, et un bout de fil de platine mis en rapport avec la lame de zinc du couple était enroulé en spirale et plongeait dans le mercure du tube. Dès l'instant que le circuit fut complété, des bulles d'hydrogène se dégagèrent de la surface du mercure; en 8 ou 10 heures, le mercure avait doublé de volume; en plongeant un morceau de papier de curcuma, il rougit. Il s'était formé de l'amalgame de potassium.

Le potassium produit des mouvements singuliers dans des liquides conducteurs traversés par des courants électriques (*).

Sodium. Le sodium est le radical de la soude; la densité est de 0,935. Les propriétés du sodium et du potassium sont analogues; aussi obtient-on électro-chimiquement ce métal en opérant de même que pour le potassium.

Ammoniaque ou azoture d'hydrogène. Nous plaçons ce corps immédiatement après le potassium et le sodium et parmi les métaux, quoique ce soit une combinaison de l'azote, par ce motif que l'on obtient dans l'acte de la décomposition électro-chimique un amalgame formé de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque, qui avait

(*) Voy. Becquerel, *Traité de l'électricité et du magnétisme*, t. III, p. 173.

fait croire un moment à l'existence de l'ammonium comme radical de l'ammoniaque.

Le gaz ammoniac est décomposé en y faisant passer une série d'étincelles. Si l'on opère sur 100 parties, il se décompose entièrement, et l'on obtient 150 parties d'hydrogène en volume et 50 parties de gaz azote, représentant exactement le poids de 100 parties de gaz ammoniac; d'où il suit que l'hydrogène et l'azote sont condensés de la moitié de leur volume. On opère de la manière suivante : un tube, formé par un bout, bien sec, est rempli de mercure soumis à l'ébullition pour chasser les moindres traces d'eau; on y fait passer une quantité déterminée de gaz ammoniac, puis on introduit un conducteur, de telle sorte qu'il y ait une distance sensible entre la boule qui le termine et le bouton soudé à l'extrémité du tube; le conducteur d'une machine électrique transmet les étincelles au gaz jusqu'à ce que son volume soit doublé; sur 1 centilitre, l'expérience dure 6 ou 8 heures. Le gaz augmente d'abord rapidement de volume; l'action se ralentit ensuite, puis finit par devenir insensible; cet effet est dû à ce que les molécules des gaz qui se trouvent sur le passage de l'étincelle sont seules décomposées. L'analyse des deux gaz provenant de la décomposition du gaz ammoniac se fait comme il a été dit précédemment.

Le gaz ammoniac est décomposé avec détonation, en faisant passer une étincelle électrique dans l'eudiomètre qui contient un mélange d'ammoniaque et d'oxygène; il y a formation d'eau, à l'exception d'une petite quantité d'oxygène et d'azote qui se change en acide azotique. Si l'on opère sur un mélange de 1 volume de gaz explosif et un mélange d'ammoniaque, il n'y a pas de détonation; celle-ci n'a lieu qu'avec 1 demi-volume de gaz ammoniac.

On n'emploie ordinairement le gaz ammoniac que dissous dans l'eau. La densité de la dissolution varie suivant la quantité de gaz qu'elle renferme. Ainsi, sa densité est de 0,8750 quand elle est composée de 67,50 d'eau et 32,50 de gaz, et de 0,9692 quand il y a 90,50 d'eau et 9,50 de gaz.

Il est important de bien faire connaître les oxydes métalliques qui sont solubles dans l'ammoniaque liquide, attendu que les dissolutions qui en résultent sont d'un usage fréquent en électro-chimie, pour la formation de certains composés dont nous aurons l'occasion de parler plus loin. On compte 13 oxydes solubles, surtout à l'état d'hydrate, dans l'ammoniaque liquide, savoir : l'oxyde de zinc, l'oxyde de cadmium, le protoxyde et le bioxyde

de cuivre, et l'oxyde d'argent qui sont très-solubles, l'oxyde de tellure, les protoxydes de nickel, de cobaldt et de fer, le bioxyde d'étain, le bioxyde de mercure, le tritoxyde d'or et le bioxyde de platine.

On peut poser en principe qu'il y a formation d'ammoniaque toutes les fois que l'eau est décomposée en présence de l'air, et qu'il se trouve des corps capables de former des couples voltaïques. Examinons ici les diverses circonstances dans lesquelles s'opère la production de l'ammoniaque par suite d'actions lentes. Lorsque l'on soumet de l'eau distillée à l'action d'une pile composée même de peu d'éléments, l'ammoniaque se forme au côté négatif, par suite de la combinaison de l'hydrogène de l'eau avec l'azote de l'air et des matières organiques qui se trouvent dans ce liquide; du côté positif, il y a production d'acide nitrique, en raison de la réaction de l'oxygène sur l'azote. Dans les appareils électro-chimiques simples, il y a presque toujours formation d'ammoniaque, toutes les fois que l'on opère sur des matières azotées, et dans des circonstances où l'on était bien loin de la soupçonner.

Nous allons encore rapporter quelques faits que l'on doit prendre en considération en électro-chimie. M. Faraday a montré qu'une lame de zinc bien nette, mise dans un tube avec un fragment de potasse chauffé au point de fusion de l'alcali, donnait une production d'ammoniaque due à la matière organique contenue dans la potasse. On obtient les mêmes effets avec du sable que l'on a tenu longtemps à la main, ainsi qu'avec les bases terreuses, pourvu qu'on emploie un métal oxydable; car le platine, l'or et l'argent sont sans effet : l'eau a donc été décomposée dans la réaction. Toutefois il faut que les bases soient exposées à l'air pendant quelques instants ou touchées avec la main, sans quoi les effets sont nuls. Pour concevoir ce qui se passe dans cette circonstance, il faut admettre que la potasse et le zinc forment un couple voltaïque et que l'eau est décomposée, que l'oxygène se porte sur le zinc, l'hydrogène sur la potasse, et par suite sur l'azote à l'état naissant qui provient de la matière organique décomposée par la potasse, ce qui donne lieu à la formation de l'ammoniaque. Avec le sable, il y a également couple voltaïque en opérant avec du fer qui se recouvre d'oxyde.

La rouille qui se forme sur le fer dans les maisons habitées renferme de l'ammoniaque dont la formation est due à une cause semblable. Vauquelin s'est assuré de ce fait en faisant chauffer la pièce

d'essai dans un tube de verre avec une bande humide de papier de tournesol rougi par un acide. Rien n'est plus facile que de se rendre compte de cette formation : dès l'instant que le fer commence à s'oxyder, l'oxyde formé et le métal, avec l'humidité qui adhère à l'un et à l'autre, constituent un couple capable de décomposer l'eau; l'oxygène se porte sur le métal et l'oxyde; l'hydrogène se rend sur l'oxyde et réagit sur les matières organiques absorbées, d'où résulte de l'ammoniaque. Il peut aussi s'en former par suite de la combinaison de l'hydrogène à l'état naissant avec l'azote de l'air.

Les oxydes de fer, à l'instant où on les retire de la terre, et avant même qu'ils aient été touchés ou qu'ils aient séjourné dans les maisons habitées, renferment également de l'ammoniaque, comme M. Boussingault l'a reconnu par les moyens employés ordinairement. Ce fait tendrait à prouver que les oxydes de fer naturels essayés provenaient de fer qui était primitivement à l'état métallique.

Les expériences suivantes prouvent la formation de l'ammoniaque dans l'oxydation des métaux, et par suite dans les actions lentes. On prend des lames polies de zinc, de fer, de plomb ou d'étain, et l'on verse dessus une petite quantité d'eau, en y appliquant des bandes de papier de curcuma; une demi-heure après, il se manifeste déjà sur le papier à réactif des taches rouges qui prennent peu à peu de l'accroissement et disparaissent par l'action de la chaleur. Ces caractères sont tellement significatifs, que le fait annoncé est suffisamment prouvé. Nous aurons l'occasion, dans le cours de cet ouvrage, de citer plusieurs exemples de formation d'ammoniaque dans les décompositions électro-chimiques lentes (Becquerel).

Après avoir découvert le potassium et le sodium, Davy chercha dans l'ammoniaque un radical semblable. Il crut d'abord que le gaz ammoniac décomposé par l'étincelle électrique donnait une certaine quantité d'oxygène; mais cet effet ne provenait que de ce que le gaz n'était pas parfaitement privé d'eau, car on prouva plus tard qu'on n'obtenait que de l'hydrogène et de l'azote dans les proportions voulues pour la décomposition de cet alcali.

Dans le but de rechercher si réellement il était possible d'isoler le radical de cet alcali, MM. Berzélius et Pontin firent l'expérience suivante : après avoir mis un peu de mercure au fond d'une capsule de verre, ils y plongèrent un fil de platine en relation avec le pôle négatif de la pile; puis ils versèrent sur ce métal de l'ammoniaque caustique concentré, dans lequel ils firent plonger un fil de platine communiquant avec le pôle positif et dont l'extrémité se trouvait à

2 millimètres de distance du mercure. Ils n'observèrent d'abord un dégagement de gaz que du côté positif; mais bientôt il se dégagea des bulles au-dessus du mercure. Peu à peu ce métal se gonfla, épaissit, prit une consistance butyreuse et une couleur blanc d'argent, son volume augmenta de cinq à six fois. En retirant cet amalgame, il se convertit rapidement en ammoniaque avec dégagement d'hydrogène, après quoi le mercure reprit son état naturel. On se procure aussi très-facilement ce composé en prenant un morceau de sel ammoniac dans lequel on pratique une petite cavité, où, après avoir mouillé le sel, on introduit une gouttelette de mercure que l'on met en relation, au moyen d'un fil de platine, avec le pôle négatif d'une pile, tandis que le sel lui-même communique avec le pôle positif; on s'aperçoit alors que le globule de mercure augmente peu à peu de volume et finit par remplir toute la cavité. M. Berzélius expliqua l'effet produit en admettant que le mercure s'était combiné, comme dans l'expérience avec la potasse, avec un radical métallique auquel il donna le nom d'ammonium.

Davy adopta la théorie de M. Berzélius relativement à l'existence de l'ammonium; mais il n'en fut pas de même de MM. Gay-Lussac et Thénard, qui, pour bien connaître la nature de cet amalgame, en firent l'analyse. L'ayant bien fait sécher, ils le mirent dans un flacon de verre, long et étroit, parfaitement sec et rempli d'air, et l'agitèrent pendant quelques minutes. La combinaison fut détruite, et les parties constituantes se séparèrent sans que l'air fût aucunement modifié. Ils en conclurent que l'amalgame ammoniacal ne pouvait exister que sous l'influence de la pile, et devait être considéré comme formé de mercure, d'hydrogène, d'ammoniaque, c'est-à-dire comme le résultat de la dissolution de ces deux gaz dans le métal.

M. Berzélius, qui ne partagea point cette manière de voir, admit l'existence de l'ammonium, qui, selon lui, est un métal composé d'hydrogène et du radical présumé de l'azote, auquel il donna le nom de nitricum. Il pense que lorsque, par l'oxydation, ce métal se convertit en ammoniaque, il se combine avec autant d'oxygène qu'il en faut pour convertir le nitricum en azote. Il résulte de là que lorsque l'alcali est décomposé à une haute température, le nitricum s'empare de l'oxygène, et l'hydrogène devient libre. L'ammoniaque serait ainsi l'oxyde d'un métal hydrogéné qui renfermerait 53,4 de métal et 46,6 d'oxygène; 32,56 d'hydrogène, et 67,44 de nitricum. Cette manière de voir repose sur des probabilités que

semblait justifier la théorie des proportions chimiques; néanmoins l'existence de l'ammonium, c'est-à-dire d'un métal hydrogéné, n'est pas admise par les chimistes.

Lithium. M. Bunsen a obtenu le lithium par voie électro-chimique, en commun avec M. Mathiessen. Ce métal a la couleur et l'éclat de l'argent, mais il s'oxyde avec tant de facilité que le contact de l'air le noircit instantanément. Il est nécessaire par conséquent de le conserver dans de l'huile de naphte et dans des tubes privés d'air. Il est bien ductile et fond à 180°; c'est le plus léger de tous les corps connus, solides ou liquides, puisque sa densité est de 0,596; il décompose l'eau à froid avec une vive effervescence.

Barium. On a obtenu, dans l'origine, le barium, de même que le potassium, en se servant de mercure comme d'électrode négative, sur lequel on place de l'hydrate de baryte en pâte un peu claire et que l'on met en relation avec l'électrode positive de la batterie, laquelle doit être composée d'un certain nombre d'éléments et puissamment chargée, sans quoi l'eau serait décomposée seule. L'amalgame est ensuite distillé dans des vases de verre remplis de gaz hydrogène; le mercure se volatilise; le barium reste, quoique encore allié à un peu de mercure, car, en chauffant trop fort, le verre serait décomposé.

Au moyen du procédé précédemment exposé page 101, M. Bunsen est parvenu à obtenir le barium en quantité assez notable; il a fait usage pour électrode négative d'un simple fil de platine amalgamé. Ce métal se réduit aisément, et on en prépare facilement un gramme avec une bouillie de chlorure de barium acidulée d'acide chlorhydrique et chauffée à 100°. L'amalgame de barium ainsi obtenu est d'un blanc d'argent et cristallin; il s'échauffe à l'air humide, et forme de l'hydrate de baryte. En faisant distiller cet amalgame dans une capsule de charbon calciné et sous l'influence d'un courant d'hydrogène, le barium reste à l'état de masse poreuse terne, dont les vides possèdent parfois une surface polie métallique.

Strontium. M. Bunsen, de concert avec M. Mathiessen a obtenu au moyen de l'électricité ce métal sous forme de lames brillantes d'un jaune de laiton clair. Ce métal a beaucoup d'analogie avec le calcium, dont nous allons parler. Il décompose l'eau très-vivement, même à froid; engagé dans une chaîne voltaïque avec le calcium et l'eau, il est négatif à l'égard de ce dernier métal. Il est très-ductile, et sa densité est de 2,562.

Calcium. Lorsque l'on fait passer un courant électrique au tra-

vers du chlorure de calcium fondu, on trouve qu'il y a décomposition et formation d'un métal au pôle négatif qui vient se brûler à la surface du bain liquide (Fremy et E. Becquerel).

M. Bunsen a obtenu ce métal en opérant de la même manière que pour retirer le barium. Le calcium est déposé au pôle négatif et il ne renferme que peu de mercure. Il décompose facilement l'eau, s'oxyde à l'air humide, et brûle avec un vif éclat en le chauffant. La réduction du chlorure de calcium par la pile présente quelque difficulté, attendu que le pôle se recouvre de chaux au bout de peu de minutes, ce qui interrompt la circulation du courant. Il faut donc s'astreindre à enlever fréquemment la croûte calcaire et amalgamer de nouveau le fil; de cette manière, on obtient assez d'amalgame de calcium pour satisfaire aux nécessités d'une expérience de cours.

Magnésium. Ce métal, radical de la magnésie, est d'un blanc argenté et a beaucoup d'éclat; il est susceptible d'être limé et étendu sous le marteau. A la température à laquelle se ramollit le verre vert, il s'enflamme et brûle avec un grand éclat, en produisant de la magnésie.

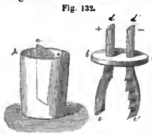
Davy, et les physiciens qui le suivirent, ont obtenu ce métal au moyen des actions combinées de l'électricité et du mercure. A cet effet, il faut opérer avec de l'hydrate de magnésie en bouillie, qui est presque entièrement insoluble dans l'eau avec laquelle on la délaye. La séparation du mercure et du magnésium par la chaleur s'effectue lentement, et plus difficilement que lorsque l'on opère avec les amalgames des métaux alcalins, attendu que le magnésium décompose le verre avant que tout le mercure ne soit volatilisé. Le magnésium qui renferme encore du mercure est plus pesant que l'eau, et se décompose à ses dépens quand on l'y plonge pour former la magnésie; celle-ci étant très-peu soluble, la décomposition est très-lente, mais l'addition d'un acide l'accélère. Exposé à l'air, le magnésium ne tarde pas à se couvrir d'une couche blanche de magnésie. Davy, qui le premier en a préparé l'amalgame, a reconnu qu'il fallait beaucoup plus de temps pour l'obtenir que pour produire les amalgames des métaux des terres alcalines.

On peut obtenir cristallisé le magnésium au moyen d'actions électro-chimiques lentes, en opérant avec du chlorure de magnésium en magma en contact avec une lame étroite de platine en relation avec une pile à auge de 30 éléments, et chargée avec une dissolution étendue de sel marin. Le chlorure de magnésium est placé dans un entonnoir de verre dont le bec, d'une longueur d'un

décimètre, est rempli d'argile humectée d'une dissolution de sel marin et plongé dans un flacon où se trouve une dissolution étendue de sel marin, et une lame de zinc en relation avec le pôle positif de la pile. Peu à peu il se forme sur la lame négative un dépôt gris, puis des tubercules de même couleur, et enfin des cristaux octaèdres d'un blanc argentin qui possèdent toutes les propriétés du magnésium. La longueur du bec de l'entonnoir est telle, qu'il ne passe pas de chlorure de zinc dans l'entonnoir. Cette condition doit toujours être remplie si l'on ne veut pas avoir du zinc mêlé avec le magnésium (Becquerel).

Le chlorure de magnésium fondu est décomposé avec facilité par un courant électrique, et on peut obtenir en peu de temps un culot de magnésium pesant plusieurs grammes. Il faut d'abord préparer avec le plus grand soin du chlorure de magnésium, afin qu'il soit parfaitement exempt d'eau. Pour cela, on calcine un mélange de chlorure de magnésium et de sel ammoniac complétement déshydraté dans un grand creuset de platine ou de hesse, au fond duquel on a introduit une capsule de platine, de manière que les bords de la capsule touchent les parois du creuset. La masse se contracte par la volatilisation du sel ammoniac, et le chlorure de magnésium fondu se rassemble au fond de la capsule.

Fig. 132.



Pour décomposer le chlorure de magnésium au moyen de la pile, on se sert d'un creuset en porcelaine AB, haut de 10 centimètres et large de 6 centimètres environ. On introduit dans ce creuset un diaphragme *aa'* de porcelaine qui en sépare la moitié supérieure en deux compartiments. C'est dans l'un de ces compartiments que se dégage le chlore, qui par cette disposition est tenu à distance du magnésium. Le creuset est muni d'un couvercle *bb* que l'on forme en façonnant, à l'aide de la lime, un carreau de brique ordinaire. Ce couvercle est percé de deux trous destinés à livrer passage aux deux électrodes formées avec le charbon qui sert à fabriquer les cylindres des piles. Pour fixer les extrémités des fils conducteurs de la pile, on emploie deux petits coins de charbon *dd'* entre lesquels on introduit deux lames de platine qui servent à transmettre le courant.

Le charbon *e'* qui constitue le pôle négatif est muni d'incisions

dentelées et dirigées obliquement de bas en haut. C'est par ces saillies que forment ces dentelures que le magnésium, plus léger que le liquide dans lequel il se forme, est retenu; sans cette disposition, il remonterait à la surface et serait brûlé.

Pour décomposer le chlorure de magnésium, on commence par porter au rouge le creuset et son couvercle. On le remplit ensuite de chlorure de magnésium fondu, on replace le couvercle, et l'on ferme le circuit de la pile composée de 8 à 10 éléments à acide nitrique. Quand on a obtenu une quantité suffisante de métal, on le fond dans un creuset (Bunsen).

Aluminium. Tous les physiciens, en tête desquels on doit placer Davy, qui avaient essayé de retirer l'aluminium de l'alumine au moyen de l'électricité à forte tension, n'avaient pas réussi; et cependant, s'ils se fussent servis d'appareils simples et agissant lentement, ils auraient vu apparaître, non pas l'aluminium sous la forme de poudre grise, comme on l'obtient habituellement, mais bien sous forme de cristaux microscopiques ayant l'éclat de l'acier poli. Ces cristaux renferment du fer.

Davy, dans ses *Éléments de philosophie chimique*, t. II, p. 406, s'exprime ainsi :

« Cette terre (l'alumine) ne se laisse pas décomposer par son « électrisation avec le mercure, comme les autres terres. La pre« mière expérience dans laquelle j'obtins des marques évidentes de « sa décomposition, fut faite en 1808, en fondant du fer électrisé « négativement, avec lequel l'alumine se trouvait en contact. Je « mouillai la terre, et je la soumis à l'action d'une grande force « voltaïque. Le globule de métal obtenu était plus blanc que le fer « pur; il produisit une légère effervescence et se couvrit d'une « poudre blanche; sa dissolution dans l'acide muriatique, étant « décomposée par un alcali, donna de l'aluminium et de l'oxyde « de fer. »

La méthode électro-chimique consiste à faire usage d'un tube en U préparé comme il a été dit précédemment, à verser une dissolution très-concentrée de chlorure d'aluminium dans une des branches et dans l'autre de l'eau salée. On plonge dans la première du fil de platine, dans la seconde une lame de zinc que l'on met en communication avec le fil. Ce dernier se recouvre peu à peu de très-petits cristaux brillants d'aluminium renfermant du fer (Becquerel).

M. Deville, pour préparer l'aluminium, a fait usage de la méthode

suivante, qui consiste à opérer au moyen du chlorure double d'aluminium et de sodium. A cet effet, on prépare le bain d'aluminium en prenant deux parties en poids de chlorure d'aluminium, et y ajoutant une partie de sel marin sec et pulvérisé. On mêle le tout dans une capsule en porcelaine chauffée à 200 degrés environ. Bientôt la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, et l'on obtient un liquide très-fluide à 200 degrés et fixe à cette température. On l'introduit dans une capsule de porcelaine vernie, que l'on maintient, avec quelques charbons, à une température de 200 degrés environ. L'électrode négative est une lame de platine sur laquelle se dépose l'aluminium mélangé de sel marin sous forme d'une couche grisâtre. L'électrode positive consiste en un vase poreux parfaitement sec, contenant du chlorure d'aluminium et de sodium fondu, dans lequel plonge un cylindre de charbon qui amène l'électricité; c'est là que se portent le chlore et un peu de chlorure d'aluminium provenant de la décomposition du sel double. Le chlorure double et fixe se reconstitue, et les fumées cessent. Un petit nombre d'éléments est nécessaire pour décomposer le chlorure double, qui ne présente qu'une faible résistance à l'électricité.

On enlève la plaque de platine quand elle est suffisamment chargée du dépôt métallifère; on la laisse refroidir; on brise la masse saline rapidement, et l'on introduit de nouveau la lame dans le courant. On prend un creuset de porcelaine, qu'on enferme dans un creuset de terre, et l'on y fond la matière brute détachée de l'électrode. Après le refroidissement, on traite par l'eau qui dissout une grande quantité de sel marin, et l'on obtient une poudre métallique grise, qu'on réunit en culot par plusieurs fusions successives, en employant comme fondant le chlorure double d'aluminium et de sodium.

Les premières portions de métal obtenues par ce procédé sont presque toujours cassantes. On peut cependant, par la pile, avoir un métal aussi beau que par le sodium et les réactions chimiques ordinaires; mais il faut employer du chlorure d'aluminium plus pur. En effet, dans ce dernier procédé, on enlève, au moyen de l'hydrogène, le silicium, le soufre, et même le fer, qui passe à l'état de protochlorure fixe à la température où l'on opère, tandis que toutes ces impuretés restent dans le liquide que l'on décompose par la pile, et qui sont enlevées avec les premières portions de métal réduit.

M. Deville prépare aussi l'aluminium en rendant pratique la méthode chimique donnée par M. Wohler; après avoir introduit dans un tube de verre du chlorure d'aluminium, on fait arriver, par une des extrémités, de l'hydrogène pur et sec; on chauffe, afin de chasser les chlorures étrangers. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de platine contenant du sodium bien sec; on volatilise le chlorure d'aluminium qui se décompose. Après l'opération l'aluminium qui baigne dans un double chlorure de cette base et de sodium est séparé à l'aide de la chaleur.

M. Bunsen a adopté le mode de préparation suivant. On prend de l'oxyde d'aluminium obtenu soit par la calcination de l'alun ammoniacal, du sulfate d'alumine, ou par la décomposition de de l'alun par le chlorure du barium; on mélange cet oxyde avec du charbon, et on introduit le tout dans une cornue de la capacité d'environ 2 litres, et enduit d'une couche épaisse de ciment formé d'argile et de battitures de fer. La cornue est installée dans un four à réverbère; le col de la cornue, placé horizontalement, sort du four d'une longueur de 8 ou 10 centimètres environ et s'engage dans le col d'une cornue de verre destinée à recevoir le chlorure d'aluminium, qui se sublime dès qu'on fait intervenir le chlore. Pour faire arriver ce gaz, on pratique un trou dans la panse de la cornue de verre à la hauteur du prolongement du col, et on y engage un tube d'un grand diamètre, en verre peu fusible, qu'on fait arriver jusque dans la panse de la cornue de grès. Cela fait, on chauffe celle-ci au rouge sombre, et on y dirige un courant de chlore lavé et bien desséché. Le chlorure d'aluminium se forme alors avec facilité, et au bout de quelques heures le récipient renferme au moins un quart de kilogramme de produit. Quand ce chlorure est bien refroidi, on le mélange avec son équivalent de chlorure de sodium fondu et pulvérisé, et on chauffe. Le mélange fond à une température inférieure à 200 degrés centigrades, et on l'introduit dans un creuset de porcelaine fermé, divisé en deux par une paroi de porcelaine qui ne plonge pas tout à fait jusqu'au fond; on ferme ce creuset à l'aide d'un couvercle en porcelaine, qui est percé de deux trous destinés à livrer passage aux conducteurs de la pile. 6 ou 8 couples à acide nitrique suffisent pour séparer l'aluminium. Si la température reste à 200 degrés centigrades, le métal se dépose en poudre; pour l'obtenir de suite en masse compacte, on introduit peu à peu du chlorure de sodium fondu et pulvérisé dans le mélange jusqu'à ce que le liquide ait atteint la température du point de fusion de l'argent.

Glucium. Zirconium. Yttrium. Ces trois métaux ont été obtenus dans les appareils électro-chimiques simples fonctionnant lentement. Le zirconium et l'yttrium se présentent sous la forme de lamelles brillantes. Ces trois métaux, comme l'aluminium, renferment du fer (Becquerel).

Manganèse. On obtient ce métal par le procédé décrit page 101 (Bunsen). Le chlorure de ce métal fournit des lames brillantes ayant plus de 100 millimètres carrés de surface; ces lames, au contact de l'air, sont presque aussi oxydables que le potassium. Avec un faible courant, on obtient de l'oxyde mangano-manganique soluble dans l'acide chlorhydrique et formant avec lui un liquide brun noir, précipitant en noir avec la potasse et se transformant en chlorure de manganèse pendant l'ébullition.

Le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, l'étain, le plomb, l'antimoine, le mercure, l'argent, l'or et le platine pouvant être obtenus facilement, soit avec les appareils simples, soit d'après la même méthode que celle qui est employée pour le manganèse, nous n'avons rien à dire sur la marche à suivre, puisque nous avons déjà décrit (page 61) les appareils simples et les moyens de les faire fonctionner; nous appellerons seulement l'attention du lecteur sur quelques particularités relatives à plusieurs de ces métaux.

Fer. On obtient facilement le fer cristallisé ou en tubercules cristallins dans les appareils simples avec la dissolution de protosulfate de ce métal.

Servons-nous du tube en U, préparé avec de l'argile. Dans l'une des branches on met une solution de protosulfate de fer, et dans l'autre une solution de chlorure de sodium; puis on plonge dans chacune d'elles une lame de platine, mise en communication, la première avec le pôle négatif d'une pile à courant constant, composée de 2 ou 3 éléments; la seconde, avec le pôle positif. On règle l'action décomposante de manière que le dégagement d'hydrogène soit à peine sensible. La soude et l'hydrogène, en se rendant dans la branche négative, y opèrent les changements suivants : l'alcali, en se combinant avec une partie de l'acide sulfurique, donne naissance à un double sulfate de fer et de soude, tandis que l'hydrogène réduit l'oxyde de fer. L'action étant lente, le fer ne se précipite pas tumultueusement, il se dépose sur la lame négative, tantôt sous la forme d'une couche composée de petits cristaux qui lui donnent un aspect chatoyant, tantôt sous celle d'un métal fondu, tantôt enfin sous celle de tubercules arrondis, plus ou moins cris-

tallins. Dans tous les cas, le dépôt possède la polarité magnétique à un degré assez marqué, qui, en raison de la pureté du fer, ne peut être attribuée qu'à la solution de continuité existant entre toutes les parties déposées. Ainsi, dans cette circonstance, les solutions de continuité remplaçaient le carbone dans l'acier. Le protochlorure fournit, la plupart du temps, un précipité uniforme sur toute la lame, tandis que le protosulfate donne assez ordinairement naissance à de petits tubercules. Dans ces deux cas, le fer au contact de l'air s'oxyde avec une assez grande rapidité.

On obtient les mêmes effets avec l'appareil simple, c'est-à-dire le tube en U, disposé comme il a été dit, avec cette différence que l'on remplace par une lame de zinc la lame de platine qui se trouve dans la solution de sel marin; les deux lames sont mises ensuite en communication. La réaction de l'eau salée sur le zinc fait naître un courant, dont l'action produit les effets décrits précédemment.

Quoique le fer soit très-oxydable, on ne l'emploie pas comme métal producteur de l'électricité, parce que sa surface se couvre d'oxyde qui nuit à la circulation du courant. Cependant quand on emploie la chaleur, comme l'action chimique est vive et que la surface reste décapée, on peut se servir avec avantage du fer dans ce cas-là (Becquerel).

Chrome. En dirigeant un courant électrique dans une dissolution aqueuse de chlorure de chrome, on peut obtenir ou de l'hydrogène, ou du protoxyde, ou du peroxyde de chrome, ou même du chrome métallique; le tout dépend de la section du pôle réducteur (Bunsen).

Une autre influence est exercée par les proportions de la substance soumise à la décomposition électro-chimique. Le courant ainsi que les surfaces polaires restant les mêmes, on n'a qu'à ajouter une nouvelle portion de chlorure de chrome pour voir se produire un dépôt de protoxyde de chrome, bientôt suivi de chrome métallique. Ce métal ressemble beaucoup au fer, mais il résiste mieux à l'air humide; chauffé, il se transforme en oxyde; il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu, et forme un sel chromeux. L'acide nitrique bouillant l'attaque à peine. Sa densité est un peu plus forte que celle qui est indiquée dans les traités, et elle correspond exactement avec le nombre exigé par le volume atomique.

Avec un courant plus faible, la réduction métallique cesse de se produire; à sa place on voit apparaître l'oxyde chromoso-chromi-

que anhydre, qui ne peut être obtenu que par ce procédé. La quantité qui peut ainsi se produire est abondante, et on peut l'obtenir pur en le faisant bouillir dans l'eau régale. C'est une poudre noire foncée non cristalline, insoluble dans les acides, combustible à l'air avec détonation; sa composition oscille entre $2CrO + Cr^2 O^3$ et $CrO + Cr^2 O^3$.

Bismuth. On doit à Sérullas un moyen très-simple à l'aide duquel on peut reconnaître la présence du bismuth dans un alliage dont le potassium fait partie. On jette sur un bain de mercure aqueux un alliage de potassium et du métal renfermant le bismuth; l'alliage tourne aussitôt rapidement, et il se forme sur la surface une pellicule légère de bismuth divisé, renfermant entre ses parties des bulles d'hydrogène extrêmement fines, et qui est attirée avec une grande promptitude par les substances métalliques mises en contact avec le morceau sur lequel les fragments d'alliage sont en mouvement. Cette pellicule est attirée vivement vers le pôle positif quand les deux conducteurs touchent l'eau du bain. Sérullas a encore remarqué que lorsque l'on place une tige métallique au milieu ou en un point quelconque du bain de mercure, dans l'action dont il vient d'être question, cette tige attire l'eau du bain, qui s'élève au-dessus du niveau. $\frac{1}{1200}$ de bismuth dissous dans le mercure peut être rendu visible par l'addition d'une certaine quantité d'amalgame de potassium et d'un peu d'eau; on voit aussitôt s'élever du sein de la masse une poudre noire, mélange de bismuth et de mercure très-divisé, qui vient se placer à la surface, ou qui adhère aux parois du vase. Sérullas a avancé qu'il n'existait aucun réactif aussi sensible pour aucun corps, que l'amalgame de potassium, pour reconnaître la présence du bismuth dissous dans le mercure.

Étain. On peut reconnaître la présence de l'étain dans un alliage, par le même moyen que celui employé pour le bismuth. Lorsque l'on prépare le protochlorure d'étain en dissolvant de l'étain avec de l'acide chlorhydrique dans des vases de cuivre bien décapés, tant qu'il y a un excès d'étain, le cuivre n'est point attaqué, et on ne trouve par conséquent aucune trace de ce métal dans la dissolution. L'effet est facile à expliquer : l'étain, étant plus attaqué que le cuivre, rend ce dernier négatif et empêche la réaction de l'acide sur ce métal.

Mercure. Quand on fait passer la décharge d'une forte batterie électrique au travers d'un petit globule de mercure, ce globule est



lancé de toutes parts. Le métal s'oxyde et forme des étincelles rouges.

Les amalgames de mercure, entre autres ceux d'étain et de zinc, sont employés pour exciter la puissance électrique des plateaux de verre, dans leur frottement contre les coussins de la machine. Le mercure est employé aussi avec un grand avantage pour opérer la réduction des alcalis.

Le mercure est facilement réduit de ses composés en plaçant ceux-ci sur une feuille de platine, y ajoutant une goutte d'acide nitrique ou chlorhydrique, et appliquant dessus un morceau de zinc; le couple voltaïque zinc et platine agit aussitôt sur le composé, le mercure s'amalgame avec le platine, et même se combine en partie avec le zinc. Nous citerons parmi les composés sur lesquels on peut opérer, les oxydes noirs et rouges, le sous-sulfate, le cyanure, etc. Quant au sublimé, si une goutte de sa solution est placée sur une face brillante de cuivre, celle-ci devient d'un blanc grisâtre; mais, en employant le zinc mis en contact avec le cuivre, le mercure est réduit sur-le-champ à l'état métallique, et le cuivre devient blanc.

On opère avec plus d'avantage avec un petit creuset de platine et un morceau de zinc. Le mercure réduit donne au platine une couleur blanche brillante, et se combine en partie avec le zinc, qui devient cassant. On lave, on sèche le creuset, on le recouvre d'une lame de verre, et on chauffe avec une lampe à alcool. Le mercure se volatilise et se condense en une poudre blanche extrêmement fine, que l'on transforme par le frottement en gouttelettes. Quant au protochlorure de mercure, on mêle une petite quantité du composé avec quelques gouttes d'acide nitrique étendu; on fait bouillir un instant le tout dans le petit creuset de platine; on y ajoute un peu d'eau, et on opère comme ci-dessus.

Voici encore un autre procédé d'un emploi facile pour reconnaître la présence du mercure, et qui est dû à M. Smithson. On met sur une lame d'or le composé de mercure avec une goutte d'acide chlorhydrique et un morceau d'étain; il se forme aussitôt un amalgame d'or qui masque la couleur de ce métal. Quand on opère avec le sublimé, il est inutile d'ajouter de l'acide.

Les diverses méthodes que nous venons de décrire peuvent servir dans des cas de médecine légale. En effet, prenons des mélanges de matières organiques et de sublimé, comme M. Ed. Davy l'a fait, et d'abord du lait dans lequel on a mis une très-petite quantité

d'une solution de sublimé; ce chimiste, ayant ajouté au mélange environ moitié de son poids d'acide chlorhydrique, mit une petite quantité du liquide dans un creuset de platine, puis établit le contact avec le zinc; peu d'instants après, le platine fut recouvert d'une couche grise de mercure. Ce résultat montre avec quelle facilité on peut reconnaître la présence du mercure dans des cas d'empoisonnement. Nous ferons observer qu'il vaut mieux expérimenter avec des creusets de platine doré qu'avec des creusets de platine, par les motifs indiqués précédemment.

Cuivre. Pour mettre à nu le cuivre qui se trouve, même en petite quantité, dans une solution, il suffit d'en placer une goutte sur une lame de platine, et d'établir le contact avec un morceau de zinc; celui-ci est attaqué aussitôt, et le cuivre apparaît sur le platine. Quant aux composés insolubles, on y ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique ou azotique. Dans le cas où la surface du précipité est terne, il suffit d'un léger frottement pour voir l'aspect du cuivre. Ce métal est ordinairement employé concurremment avec le zinc pour la composition d'un couple voltaïque.

Nous rapporterons un fait assez curieux, et que l'on est à même d'observer fréquemment. Lorsque l'on prépare en grand le sulfate de cuivre et qu'on le conserve dans des vases de bois, on observe qu'au bout de quelque temps il se dépose du cuivre métallique à l'extrémité de quelques douves. La matière organique intervient pour opérer la réduction. Le dépôt de cuivre continue peu à peu et finit par former de grandes masses de cuivre cohérentes. Dans cette réduction le sulfate de deutoxyde se change en sulfate de protoxyde. Mais il reste à expliquer pour quel motif le dépôt s'effectue en certains points, et pourquoi toutes les parties présentent de la cohérence. Admettons, comme tout semble le prouver, que les premières particules de cuivre déposées sur les douves soient dues à la réaction dont on vient de parler. Ces particules, en contact avec les matières carbonacées du bois décomposé, constituent un couple voltaïque; le cuivre est le pôle négatif, et les matières carbonacées sur lesquelles réagit l'acide sulfurique le pôle positif: par conséquent le cuivre doit se déposer sur le cuivre déjà précipité.

Or. Essais électro-chimiques des dissolutions d'or dans l'eau régale. Prenons une de ces dissolutions, et voyons comment l'action électrique d'un appareil simple peut déceler la présence de l'or. Ce métal peut être seul dans la dissolution, ou bien mélangé avec d'autres métaux. Prenons le premier cas: si l'on verse dans 2 ou 3 centi-

litres d'eau une seule goutte de dissolution d'or, et qu'on y plonge un couple zinc et platine, le zinc se recouvre d'un précipité brun d'or métallique, et le platine conserve son éclat. Il en est de même en substituant au platine un fil de cuivre amalgamé, malgré l'affinité du mercure pour l'or. Il n'en est plus ainsi quand le métal oxydable se trouve séparé de l'autre par un diaphragme d'argile rempli d'un liquide non actif : en effet, on prend un bocal muni d'une tubulure, et l'on verse dedans une solution de sel marin concentrée; on passe dans la tubulure le bec d'un entonnoir de verre dont l'extrémité est fermée avec de l'argile humide et coiffée avec du linge. On place dans l'entonnoir la solution d'or soumise à l'essai. On prend ensuite un tube de verre dans lequel on introduit un fil fin de platine qui dépasse l'extrémité de quelques millimètres, laquelle est ensuite soudée à la lampe. La partie soudée est plongée dans la solution d'essai, tandis que le bout libre du fil passant à l'autre extrémité est mis en communication avec une lame de zinc plongeant dans l'eau salée. Au même instant l'action électro-chimique commence, et l'or se précipite sur le bout du fil de platine qui plonge dans la dissolution d'or. Quand la portion de cette dissolution, en contact avec le bout du fil, a cédé tout son or, elle est remplacée par la portion contiguë, et ainsi de suite jusqu'à ce que la décomposition soit achevée; de sorte que toute la quantité d'or tenue en dissolution se trouve déposée sur une très-petite surface.

On peut ainsi reconnaître non-seulement la présence d'une très-petite quantité d'or dans une dissolution, mais encore la recueillir. Dès l'instant que l'opération est terminée, ce qui est facile à reconnaître au moyen d'un second fil de platine introduit dans le circuit comme fil d'épreuve, et qui ne se recouvre pas d'or quand l'opération est achevée, on coupe le fil à ras du tube, puis on le pèse; on dissout l'or dans l'eau régale étendue; on pèse de nouveau le fil, et la différence donne le poids de l'or. Il faut avoir soin, pendant l'expérience, que le fil ne touche pas la paroi du bec de l'entonnoir, dans la crainte qu'il n'adhère au verre quelque parcelle d'or. S'il tombe de ces parcelles dans le tube, on les recueille, et, à cet effet, on place une petite bande de papier sur l'argile, afin qu'elles puissent s'y déposer. Le tube qui renferme le fil de platine est fixé à une tige horizontale, glissant avec frottement le long d'un pied vertical, afin de pouvoir l'élever ou l'abaisser à volonté. On évite toute perte d'or en fixant à l'extrémité du fil une capsule de platine d'un très-petit

diamètre, dont la surface extérieure est recouverte de vernis, afin que l'or, se précipitant dans l'intérieur, puisse être recueilli en entier.

Examinons maintenant le cas où la dissolution d'or renferme d'autres métaux, et voyons s'il ne serait pas possible de le retirer seul par le concours des forces électriques et des affinités. En cherchant à résoudre cette question, l'un de nous a été conduit à quelques principes généraux qui pourront être invoqués dans le départ des métaux opéré au moyen des forces électriques. Nous avons à considérer deux cas. Dans le premier, les métaux sont dissous dans l'eau régale; dans le deuxième, dans un persulfure alcalin. Supposons un métal oxydable en dissolution avec un autre qui l'est peu ou point dans un liquide quelconque : si l'on veut séparer ce dernier de l'autre en se servant de l'appareil formé d'un couple et d'un diaphragme en terre peu cuite, on conçoit qu'en versant dans ce diaphragme la dissolution métallique, et dans le vase où plonge ce diaphragme une dissolution de même densité et qui n'en diffère qu'en ce qu'elle ne renferme pas le métal que l'on veut retirer, il n'y aura pas d'endosmose, ou du moins elle sera excessivement faible pendant un temps assez long. C'est en cela que consiste en grande partie le succès de l'opération. En effet, prenons pour couple voltaïque une lame de platine et une lame du même métal oxydable que celui qui est dissous : si l'on plonge la première dans la dissolution d'essai, et la seconde dans la dissolution qui renferme le métal oxydable, et qu'on établisse la communication entre les deux lames, dès l'instant que le couple commence à fonctionner, le métal non oxydable se réduit seul par suite de l'oxydation de l'autre. Nous disons qu'il se réduit seul; car, s'il en était autrement, il se trouverait sur chaque lame quelque portion du métal oxydable, puisque l'une en est formée entièrement, et que l'autre en serait recouverte; il en résulterait donc deux courants électriques égaux, en sens inverse, et par conséquent absence d'action décomposante. Il pourrait se faire néanmoins que le métal non oxydable, en se précipitant, entraînât avec lui une portion de l'autre métal, de manière à former une combinaison des deux métaux en proportion définie. Il serait encore possible que l'on ne pût précipiter tout le métal non oxydable, en raison de l'affinité des deux métaux l'un pour l'autre; l'expérience va prononcer :

Séparation de l'or d'une dissolution qui renferme du cuivre, du fer ou du plomb. On prend une solution d'or et de cuivre dans l'eau

régale, dont on remplit un vase dans lequel se trouve un diaphragme en terre cuite, contenant seulement une dissolution de cuivre dans le même liquide, à peu près au même degré de concentration. Dans celle-ci plonge une lame de cuivre; dans l'autre, une lame de platine. Le cuivre est immédiatement attaqué avec formation de protochlorure. Le courant électrique qui en résulte a une intensité suffisante pour décomposer le chlorure d'or; l'or se précipite sur la lame de platine, qui prend une couleur jaune un peu rougeâtre que l'acide nitrique bouillant ne change pas, et il ne dissout pas de cuivre.

Dans une expérience que nous avons faite pour nous assurer s'il y avait réellement du cuivre, nous avons traité par l'eau régale, puis par l'ammoniaque, et la dissolution, de jaune qu'elle était, est devenue parfaitement incolore et a persisté, en sorte que l'or ne renfermait pas de traces appréciables de cuivre.

L'expérience a dû être répétée pour déterminer avec exactitude la quantité d'or que l'on pouvait retirer d'une dissolution renfermant une quantité donnée d'or. On a mis dans une solution concentrée de chlorure de cuivre une dissolution renfermant 0g,032 d'or, on a obtenu les résultants suivants :

Lame de platine avant l'expérience........	0g,224
— après l'expérience........	0 ,255
Or retiré..............................	0 ,031
Perte d'or.............................	0 ,001

Cette perte provenait des manipulations ou du passage d'une petite quantité de la dissolution à travers les parois du diaphragme.

Pour nous assurer que la dissolution métallique, après l'action électro-chimique, ne renfermait plus d'or, nous l'avons rendue aussi neutre que possible en y ajoutant de l'ammoniaque, et nous avons versé dessus de l'éther pour opérer la séparation du chlorure d'or dans le cas où il y en aurait eu. La vase avait été clos pour empêcher l'évaporation de l'éther. Dans l'espace de vingt-quatre heures, il n'y pas eu précipitation d'or; cette épreuve est décisive.

Rien n'est donc plus simple que de séparer l'or du cuivre dans une dissolution de ces deux métaux; il en est de même de l'or et du fer. Pour le prouver, prenons une dissolution de ces deux derniers métaux dans l'eau régale. On verse une dissolution de perchlorure de fer dans le diaphragme, et l'on plonge dedans une lame de fer, tandis que l'on met la dissolution d'or et de fer dans l'autre vase

avec une lame de platine. La communication métallique étant établie entre les deux lames, la lame de platine ne tarde pas à se recouvrir d'or réduit. Dans le cas où le peroxyde de fer ne serait pas très-pur et renfermerait, par exemple, du cuivre, il suffirait, pour avoir l'or pur, de substituer à la lame de fer une lame de cuivre; le courant provenant de la réaction de la dissolution de fer sur la lame de cuivre n'aurait pas l'énergie suffisante pour décomposer simultanément les sels de fer et de cuivre. Si cette décomposition avait lieu, il en résulterait évidemment un contre-courant dirigé en sens inverse et plus énergique que le courant, par suite de la réaction de la solution sur le fer réduit, ce qui ne saurait avoir lieu. Voici les résultats de l'expérience quantitative faite sur une solution de fer et d'or.

On a mis dans une dissolution de perchlorure de fer une solution d'or renfermant 0^{g},026.

Poids de la lame	avant	l'expérience....	3^{g},2240
	après		3 ,2495
Or retiré....................		......	0 ,0255
Perte..............................			0 ,0005

Cette perte est si minime qu'on ne doit pas y avoir égard.

Passons à la séparation de l'or et du plomb dans une dissolution de ces deux métaux. On emploie, d'un côté, une dissolution de plomb, au même degré de concentration que celle des deux métaux, et une lame de cuivre; de l'autre, la dissolution d'essai, aussi neutre que possible, avec une lame de platine que l'on met en communication avec la lame de cuivre. Nous avons soumis à l'expérience une dissolution de plomb et d'or renfermant 0^{g},020 de ce dernier métal.

Poids de la lame	avant	l'expérience....	2^{g},567
	après		2 ,586
Or précipité........................			0 ,019

Ainsi, il n'y a eu de perte qu'un milligramme d'or, quantité si minime qu'on peut la négliger, attendu qu'elle ne peut être attribuée qu'à des erreurs dans les diverses manipulations, et contre lesquelles on n'est jamais à l'abri dans des expériences de cette nature, quoique faites avec soin. Une preuve que la perte doit être attribuée à cette cause, c'est que la dissolution essayée par l'éther ne donnait aucune trace d'or.

Jusqu'ici il n'a été question que de dissolutions ne renfermant que de l'or et un autre métal; mais si les dissolutions contenaient en même temps un certain nombre de métaux, les principes mis en usage pour opérer la séparation de l'or du cuivre, du plomb ou du fer, serviraient encore. A cet effet, on préparerait une dissolution des trois premiers métaux dans les mêmes proportions, de manière à avoir une dissolution à peu près de même densité que la première, et l'on disposerait l'expérience comme ci-dessus, en opérant avec un couple platine et cuivre, attendu que le courant qui résulterait de la réaction de la dissolution sur le cuivre donnerait naissance à un courant qui n'aurait que la puissance nécessaire pour décomposer le chlorure d'or (Becquerel).

Des oxydes. Nous n'avons pas l'intention de décrire en particulier le traitement électro-chimique de chaque oxyde, mais bien de faire connaître les méthodes électro-chimiques générales à l'aide desquelles on obtient cristallisés les oxydes, sans nous astreindre à suivre l'ordre des métaux, attendu que nous voulons faire connaître seulement l'esprit de ces méthodes (Becquerel).

Lorsqu'on soumet une dissolution saline à l'action d'un courant voltaïque, les éléments du sel sont séparés, l'acide se dépose au pôle positif, l'oxyde au pôle négatif; mais si l'un et l'autre peuvent être décomposés, et que le courant ait une intensité suffisante, la base est réduite à l'état métallique et les éléments de l'acide sont séparés (voir page 32).

De la potasse et de la soude. Ces deux bases ayant la plus grande analogie, nous en parlerons simultanément, en nous attachant seulement aux appareils les plus simples que l'on puisse employer pour séparer ces substances des acides avec lesquels elles sont combinées. Les piles à couples nombreux ont un pouvoir décomposant considérable, à raison de l'intensité du courant; mais une partie de la force, étant employée à décomposer l'eau, est perdue pour le but qu'on se propose. C'est un motif pour n'employer que la force nécessaire à la décomposition des sels; on y parvient en employant un appareil composé de trois capsules remplies d'eau salée marquant 8 ou 10° à l'aréomètre; la première communique avec la seconde, celle-ci avec la troisième au moyen de deux mèches d'asbeste. Dans la première plonge une lame de zinc, dans la troisième une lame de cuivre communiquant au moyen d'un fil de métal avec l'autre. Le zinc étant attaqué, il en résulte un courant dont l'action chimique transporte la soude dans la capsule où se trouve la lame de cuivre.

Si l'on veut employer ce moyen dans les arts, il faut en agir ainsi pour que l'alcali ne se rende pas dans la case où est le zinc; car il se reformerait du sel marin par la décomposition du chlorure de zinc. Les mèches doivent être remplacées alors par des cordes de chanvre, placées dans des cylindres en bois recourbés, afin d'éviter l'évaporation de l'eau. On doit faire ces cordes très-courtes, afin de diminuer autant que possible la résistance qu'éprouve le courant. Il vaudrait peut-être mieux se servir de diaphragmes en argile, d'un centimètre ou deux d'épaisseur, et humectés d'eau salée. On a reconnu qu'en raison de la résistance qu'éprouve le courant, l'on n'obtenait aucun avantage à réunir en pile plusieurs appareils simples. L'expérience a montré que, pour arriver à une décomposition complète du chlorure de sodium, il fallait opérer sur une solution peu concentrée.

On peut séparer comme il suit la potasse et la soude de leurs sulfates. On répand une solution de sulfate de potasse sur une lame de fer nouvellement décapée; en s'oxydant aux dépens de l'eau et de l'air, le fer prend l'électricité négative, l'eau, l'électricité positive: il résulte de là que, l'action étant continue, on a un courant électrique dirigé de telle manière que le fer est le pôle positif et l'oxyde formé le pôle négatif, et dont l'intensité suffit pour décomposer le sulfate de potasse. Les produits formés sont de la potasse et du protosulfate de fer. La potasse se combine avec l'acide carbonique de l'air, et le sulfate forme un sel double avec le sulfate de potasse; cette combinaison se détruit à mesure que le métal s'oxyde, et il se forme des sous-sulfates de peroxyde. On soumet ensuite la masse à des lavages successifs. La décomposition marche plus rapidement en opérant avec la limaille de fer que l'on humecte de temps à autre pour entretenir l'oxydation. La dissolution, qui acquiert assez promptement la faculté de rougir la couleur de curcuma, ne renferme aucune trace de fer. Dans une expérience où nous avons opéré avec 3 grammes de sulfate de potasse et 80 grammes de limaille de fer, un quart de sulfate a été décomposé dans l'espace de six jours; l'action du fer cesse aussitôt que toute la surface est oxydée.

Les expériences suivantes montreront jusqu'à quel point on peut opérer sur une grande échelle pour obtenir de la soude par la décomposition soit de son sulfate de soude, soit du chlorure de sodium. L'un de nous fait construire, à cet effet, six cylindres creux en fonte, ouverts par les deux extrémités, de 33 centimètres de diamètre, 23 centimètres de hauteur et 3 centimètres d'épaisseur.

Ces cylindres ont été mis dans des baquets renfermant une solution de sulfate de soude marquant 14 degrés. Le niveau de la solution se trouvait à 2 centimètres en contre-bas de l'extrémité supérieure. Pour recueillir le carbonate de soude, on a placé sur la partie supérieure du cylindre un plateau de cuivre évidé au milieu, et dont les bords étaient rabattus avec pression sur les parois intérieures et extérieures du cylindre, et qui ne faisaient que toucher la solution ; on avait ainsi des couples voltaïques bien établis, composés de fonte, de cuivre et d'une solution de sulfate. Mais le cuivre n'était là, nous le répétons, que pour recueillir le carbonate de soude au fur et à mesure qu'il se formait, sans être coloré par la rouille. Vingt-quatre heures après, on a commencé à apercevoir des cristaux de carbonate de soude sur le cuivre, lesquels ne tardèrent pas à recouvrir toute la surface annulaire du plateau. Au bout de quinze jours, on a pu recueillir sur chaque cylindre une cinquantaine de grammes de carbonate de soude très-pur, très-blanc et privé sensiblement de sulfate de soude. L'effet n'était pas plus marqué quand on n'employait seulement que la fonte, mais les produits étaient plus purs.

Au lieu d'un plateau annulaire évidé au milieu, nous avons employé un plateau plein qui n'a pas tardé à se recouvrir de carbonate de soude. Bien que ce procédé très-simple ne puisse être l'objet d'une exploitation en grand, en raison du développement considérable de pièces de fonte qu'il exigerait, cependant on peut l'employer avec succès sur le bord de la mer et presque sans frais, pour des besoins personnels ou de petites exploitations, puisqu'il ne faut que des morceaux de vieille fonte, des bassins et un abri. Nous ajouterons encore que, dans les localités où le combustible manque et où il est impossible de se procurer de l'alcali par l'incinération des bois, on pourra utiliser ce procédé. Un autre motif nous a encore guidé dans ces recherches : le développement incessant de la civilisation diminuant de jour en jour nos ressources en combustible, nous devons nous attacher, comme nous le dirons en exposant le traitement électro-chimique des minerais d'argent, de cuivre et de plomb, à chercher les moyens de former un jour une foule de produits indispensables aux besoins de la vie, sans l'emploi de la chaleur (Becquerel).

Hydrate de chaux. On obtient cet hydrate cristallisé avec l'appareil en U, dont les deux branches renferment de l'eau de Seine ou de l'eau contenant un peu de sulfate de chaux ; le fond du tube

est fermé avec de l'argile humide; et l'on plonge dans chaque branche une lame de platine en communication avec une pile composée de plusieurs éléments et faiblement chargée, afin de pouvoir fonctionner plus longtemps. L'eau et le sulfate de chaux sont décomposés; l'eau dans la branche négative acquiert la propriété alcaline, et, si l'on ferme cette branche avec soin, il arrive un instant où la cristallisation de l'hydrate de chaux s'effectue. Si l'on opérait avec une dissolution concentrée, il pourrait y avoir un dépôt tumultueux. Il est probable que l'on pourrait obtenir cristallisées de la même manière les autres terres (Becquerel).

Aluminate de chaux. Nous allons indiquer un moyen à l'aide duquel on peut faire arriver sur un même point deux oxydes à l'état naissant, tels que l'alumine et la chaux, état le plus favorable pour opérer leur combinaison. L'appareil se compose de trois vases renfermant, le premier une solution concentrée de chlorure de calcium; le second de l'eau contenant une très-petite quantité de chlorure d'aluminium et de calcium, et le troisième une solution aqueuse de chlorure d'aluminium. Dans les deux vases extrêmes plonge une lame de zinc, dans celui du milieu, une lame de cuivre, en communication avec chacune des deux autres; puis l'on fait communiquer la première solution et la seconde, la seconde et la troisième avec un tube recourbé en U, dans lequel passe une mèche de coton imbibée d'eau. D'après la direction des deux courants produits, la chaux et l'alumine arrivent en même temps sur la lame de cuivre, et se combinent ensemble en formant dessus un dépôt. En opérant avec des sels dont les bases exercent une action l'une sur l'autre, on conçoit très-bien qu'elles puissent se combiner ensemble, puisqu'elles sont l'une et l'autre à l'état naissant (Becquerel).

Peroxyde d'argent. L'argent est susceptible de deux degrés d'oxydation : l'oxyde ordinaire AgO obtenu en chimie, en précipitant une dissolution de ce métal par la potasse, et le peroxyde AgO^2 qui ne peut être produit qu'à l'aide d'un courant électrique. On l'obtient au pôle positif, en soumettant une dissolution de nitrate d'argent à l'action d'un courant, sous la forme d'aiguilles tétraédriques, longues de 7 à 8 millimètres, douées de l'éclat métallique; en le traitant par l'acide chlorhydrique, une portion du chlore se dégage. Il détone sous le marteau en le mêlant au phosphore.

Oxydes de cuivre. Pour obtenir le protoxyde on prend un tube de 4 à 5 millimètres de diamètre et fermé par un bout AB; on in-

Fig. 132.



troduit dedans du bioxyde noir de cuivre *ab*; on verse dessus du nitrate de cuivre qui ne tarde pas à humecter l'oxyde noir, et l'on plonge dans la solution, jusqu'au fond du vase, une lame de cuivre *cd*. On ferme ensuite le tube hermétiquement. Au bout de huit jours, quelquefois moins, cela dépend de la petitesse du diamètre du tube, on aperçoit sur la partie de la lame de cuivre qui n'est pas en contact avec l'oxyde, de petits cristaux octaèdres ou dérivant de l'octaèdre régulier, d'un rouge de rubis. Ces cristaux augmentent peu à peu de dimensions, et finissent, après un temps plus ou moins long, par avoir 1 ou 2 millimètres de côté. Outre ces cristaux, il se dépose sur la lame du cuivre métallique en jolis cristaux octaèdres d'un grand éclat métallique. Quelquefois aussi, avant l'apparition du protoxyde, on aperçoit des points noirs de deutoxyde anhydre. Ce n'est pas tout encore : si le tube a un petit diamètre, et que la quantité d'oxyde employée soit assez considérable relativement à la dissolution de nitrate ou de cuivre, on voit celle-ci se décolorer peu à peu, devenir limpide et incolore. Il se dépose alors sur la lame de cuivre des cristaux en aiguilles de nitrate d'ammoniaque.

L'explication des effets produits résulte de ce qui a été dit page 68 ; mais, afin de bien saisir les différents effets qui peuvent se manifester, nous allons la reprendre en analysant les différentes phases du phénomène :

Lorsqu'une solution de nitrate de cuivre est en contact avec le deutoxyde de cuivre, celui-ci se change en sous-nitrate, et la solution de nitrate en contact avec l'oxyde devient de moins en moins saturée. Il résulte de là que la partie de la solution située au-dessus du deutoxyde de cuivre est toujours plus saturée que celle qui humecte le deutoxyde ; or la première, en réagissant sur l'autre, dégage de l'électricité positive, et l'autre de l'électricité négative.

Si l'on avait égard seulement aux effets électriques résultant des deux solutions l'une sur l'autre, et que l'on se bornât à mettre dans le vase une lame de platine, ou d'un métal non attaquable par les solutions, au lieu d'une lame de cuivre, on n'aurait pas d'effets électro-chimiques sensibles dans un temps donné, attendu qu'il faut la présence d'un métal oxydable en contact avec le deutoxyde, pour que son oxydation résultant du courant et du transport des éléments électro-négatifs donne une plus grande énergie au courant. On peut se servir d'un couple composé de deux lames, l'une de platine, et

l'autre de cuivre, celle-ci étant mise en contact avec l'oxyde; mais on emploie avec avantage une lame de cuivre pour éloigner toute idée de l'influence due au contact de deux métaux différents pour la production de l'électricité. La présence du métal oxydable est d'autant plus nécessaire que l'expérience prouve, comme on l'a déjà dit, que le courant passe d'autant plus facilement d'un liquide dans un métal que celui-ci est plus attaqué.

Les deux électricités dégagées, pour se recombiner, suivent naturellement la lame de cuivre. Il en résulte donc un courant électrique continu, qui dure pendant plusieurs années, attendu que le nitrate de cuivre qui est décomposé dans la partie en contact avec l'oxyde noir, est remplacé difficilement par le nitrate placé au-dessus, surtout quand l'oxyde a été tassé. D'après la direction du courant, le bout de la lame qui est en contact avec le deutoxyde est le pôle positif, et la portion de la lame qui est en contact avec la solution supérieure, le pôle négatif. Or, comme le courant ne peut avoir qu'une faible intensité, surtout en commençant, il s'ensuit qu'il ne décompose qu'en partie le nitrate de cuivre; le deutoxyde de cuivre est ramené facilement à l'état de protoxyde, qui se dépose sur la partie négative, tandis que les éléments de l'acide nitrique, réagissant sur ceux de l'eau qui est également décomposée, donnent naissance à de l'ammoniaque, qui se combine avec une partie de l'acide nitrique non décomposé, d'où résulte du nitrate d'ammoniaque.

Dans les premiers instants de l'opération, la différence entre la densité des solutions est très-petite. C'est alors que l'on voit apparaître quelquefois le deutoxyde; vient-elle à augmenter, le protoxyde apparaît. Le liquide qui mouille le deutoxyde n'est-il plus que de l'eau, ce qui arrive quand le nitrate de la partie inférieure est décomposé, le courant a sa plus grande intensité, et c'est alors que se montrent les cristaux de cuivre métallique.

On voit donc que cette méthode, féconde en applications, donne des produits différents, par cela même que l'intensité du courant varie insensiblement, sans qu'on ait besoin d'avoir recours à des appareils particuliers. Il est facile de prouver que, dans ces diverses opérations, il n'y a aucun dégagement de gaz, il suffit pour cela de laisser le bout supérieur du tube ouvert et de recouvrir ce tube d'un autre tube rempli d'une solution de nitrate de cuivre, le tout plongeant dans un vase contenant la même solution.

La décomposition de l'eau n'est prouvée dans cette expérience que par la formation de l'ammoniaque (Becquerel).

Oxydes de plomb. Nous avons à nous occuper du protoxyde PbO, du peroxyde anhydre PbO^2, du peroxyde hydraté PbO^2HO et d'un sous-oxyde Pb^3O^2.

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir des cristaux de protoxyde de plomb (Becquerel).

Dans la première, on prend un tube de quelques millimètres de diamètre, fermé par un bout, et l'on met dans la partie inférieure de la litharge en poudre. On verse ensuite dedans une solution peu étendue de sous-acétate de plomb; on plonge dans cette solution une lame de plomb que l'on fait descendre jusqu'au fond du tube, puis l'on ferme hermétiquement celui-ci.

Peu à peu la lame de plomb se recouvre de petites aiguilles d'hydrate de plomb, et même de plomb métallique, en lamelles cristallines brillantes; enfin, quelquefois il se dépose également sur la même lame des cristaux présentant la forme de dodécaèdres à faces pentagonales, doués d'une grande limpidité, et qui ne sont autres que des cristaux de protoxyde anhydre, semblables à ceux qu'on obtient en laissant exposée à l'air, pendant un certain temps, une solution d'oxyde de plomb dans la potasse.

Les effets produits dans cette circonstance sont analogues à ceux qui se sont présentés dans la formation des cristaux de protoxyde de cuivre, avec l'appareil représenté figure 133, page 127 ; ainsi, on n'a pas besoin de revenir sur la théorie de leur formation.

Pour agir par la deuxième méthode, on prend de la potasse caustique à l'alcool, que l'on fait fondre dans un creuset d'argent. Quand la fusion ignée est complète, on projette dedans du peroxyde de plomb (oxyde puce). On continue quelque temps à chauffer, on retire le creuset, et on le laisse refroidir, puis on délaye la matière dans l'eau, on lave, et on trouve, lorsque l'excès de potasse est enlevé, des cristaux de litharge doués d'un éclat semblable à celui qui caractérise les cristaux de litharge obtenus par fusion. Ces cristaux dérivent du système cubique; on obtient en même temps des cristaux de peroxyde de plomb.

Le deutoxyde de cuivre, soumis au même traitement, produit des résultats analogues : seulement les cristaux de protoxyde sont peu caractérisés, tandis que les cristaux de deutoxyde ont un brillant métallique tel, qu'on supposerait qu'ils ont une origine terrestre. On peut obtenir, par ce moyen, les oxydes de plusieurs métaux; nous citerons particulièrement les oxydes de zinc, de cobalt et de nickel. La dernière méthode, fondée sur la propriété dissolvante

de la potasse et sur celle qu'elle possède d'enlever de l'oxygène à certains oxydes, pour se changer en peroxyde de potassium, n'est pas à la vérité électro-chimique; mais nous n'en faisons mention que parce qu'elle nous a été suggérée par des principes électro-chimiques.

On a obtenu encore le protoxyde de plomb à l'aide de la méthode suivante : on a placé un couple plomb-cuivre dans une solution de protoxyde de plomb dans la potasse marquant 25° aréométriques et renfermant de la silice. Le plomb s'est oxydé peu à peu; le protoxyde de plomb formé s'est dissous, et, après la saturation, il s'est déposé lentement sur la surface de la lame de plomb des cristaux de protoxyde anhydre (PbO).

Ces cristaux, qui ont mis sept ans à se former, ont plusieurs millimètres de côté ; ils sont transparents, d'une couleur verdâtre, et donnent, par la trituration, une poussière jaunâtre. Ils sont implantés les uns dans les autres, et ne laissent voir qu'une portion de leurs sommets. Des indices de faces démontrent que ces cristaux dérivent d'un prisme droit rhomboïdal.

M. Mitscherlich, qui a examiné les cristaux d'oxyde de plomb obtenus par diverses méthodes, avait déjà reconnu qu'ils n'appartenaient pas au système régulier, quoique s'en approchant beaucoup, mais bien à un octaèdre à base rhombe, forme analogue à la précédente.

Quant au rôle que jouent la silice et l'alumine dans la cristallisation, il est bien difficile de le savoir; tout ce que l'on peut dire, c'est que, si elle n'est pas déterminante pour opérer la cristallisation, elle favorise au moins les modifications qu'éprouvent les formes cristallines.

On peut obtenir l'hydrate de peroxyde de plomb, comme il suit : l'appareil se compose d'un bocal en verre, destiné à recevoir de l'acide nitrique, et d'un diaphragme en porcelaine dégourdie devant contenir une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse. Deux lames de platine servent à établir la communication entre les deux liquides et un couple à courant constant. On peut, au lieu de diaphragme, se servir d'un tube préparé comme on l'a déjà dit, c'est-à-dire dont l'une des extrémités est fermée par un tampon d'argile et coiffé d'un linge, et l'autre ouverte (voir page 62, fig. 60).

On remplit le tube d'une dissolution concentrée de protoxyde de plomb dans la potasse; on verse de l'acide nitrique dans le bocal, et l'on ferme le circuit en mettant en communication les deux lames

avec un couple à courant constant. L'acide nitrique est décomposé; l'oxygène est transporté sur la lame positive qui se trouve dans la solution alcaline, et, au lieu de se dégager, réagit sur le protoxyde de plomb et le fait passer, non plus à l'état de peroxyde puce, mais bien à celui de peroxyde hydraté jaune, avec formation de lamelles de peroxyde anhydre, selon l'intensité du courant. Il faut pour cela que l'acide nitrique soit concentré, et que la réaction de l'acide sur l'alcali soit énergique, condition que l'on remplit en employant une cloison d'argile peu épaisse. Le précipité, d'abord d'un beau jaune clair, prend, après avoir été lavé et séché à l'air, une teinte terne et ocreuse. Séché dans le vide, il reste toujours jaune; mais sa teinte n'est pas aussi belle que lorsqu'il se trouve dans la potasse hors du contact de la lumière, il paraît même que, dans les premiers instants de sa formation, la lumière réagit sur lui.

Quand il est très-sec, si on l'expose à l'action de la chaleur, il commence à perdre sa couleur jaune vers 30°; si l'on continue à élever la température, il se change en peroxyde puce de plomb. Chauffé dans un tube, les parois de celui-ci se recouvrent de gouttelettes d'eau. D'après cela, le nouveau composé ne serait donc qu'un hydrate de peroxyde.

Les résultats de l'analyse ne laissent au surplus aucun doute à cet égard. 0g,179 de précipité jaune séché avec soin dans le vide furent chauffés fortement pour les changer en peroxyde puce; après la calcination ils ne pesaient plus que 0g,165; 0g,014 d'eau avaient donc été perdus. Les 0g,179 de précipité jaune devaient renfermer 0g,165 de peroxyde de plomb, et 0g,014 d'eau. Or, comme l'équivalent chimique du peroxyde est de 1494,5, et celui de l'eau, 112,50, il s'ensuit que 0g,165 et 0g,14 représentent les équivalents du peroxyde de plomb et de l'eau. Telle est la composition du précipité jaune obtenu, qui est bien un peroxyde hydraté de plomb.

L'action de la lumière paraît être de faire perdre à ce composé son eau de cristallisation pour le changer en peroxyde anhydre.

Pour se procurer une certaine quantité de ce composé, il faut remplacer le tube par un vase cylindrique en porcelaine dégourdie, dans lequel on met la dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse. On peut favoriser l'action en s'aidant de deux couples; mais il ne faut pas aller au delà, si l'on veut éviter la formation d'une grande quantité de peroxyde anhydre. On peut aussi opérer avec l'appareil simple. Une condition indispensable au succès de l'expérience, c'est, nous le répétons, d'employer de l'acide nitrique con-

centré, et une dissolution alcaline de protoxyde de plomb également concentrée.

Passons au peroxyde anhydre. Si l'on verse dans un vase une solution de nitrate, d'acétate de plomb, ou d'un autre composé de même métal, et qu'on y plonge deux lames de platine en communication avec un appareil voltaïque formé de quelques éléments en nombre suffisant pour décomposer l'eau et le sel de plomb, il y a d'abord, du côté négatif, dépôt de plomb métallique; du côté positif, la lame se recouvre peu à peu d'une pellicule puce de peroxyde anhydre de plomb.

Lorsqu'on décompose des dissolutions aqueuses de nitrites de plomb dont la température est de 80 à 100°, à l'aide d'un courant électrique provenant de plusieurs couples à acide nitrique, et de deux lames de platine, on obtient au pôle négatif un dépôt grisâtre qui n'est pas du plomb métallique, mais, dans des conditions convenables, qui se présente comme un sous-oxyde de plomb.

Le précipité a donné la composition Pb^3O^2; ce serait donc un oxyde de plomb intermédiaire entre le sous-oxyde Pb^2O de Dulong, et le protoxyde PbO, ou peut-être une combinaison des deux; dans ce cas il serait analogue au minium, qui est une combinaison de protoxyde et de peroxyde. Ce produit ressemble au sous-oxyde provenant de la distillation de l'oxalate de plomb. Calciné au contact de l'air, il se change en protoxyde; en présence de l'acide acétique il se change en protoxyde qui se dissout, et en plomb métallique qui reste (E. Becquerel).

Oxyde d'étain. Si l'on abandonne aux actions spontanées une solution de protoxyde d'étain dans laquelle se trouve un couple étain et cuivre, l'étain s'oxyde peu à peu, et, au bout d'un certain temps, les parois du bocal se recouvrent de cristaux de protoxyde d'étain.

Oxyde de zinc. Pour obtenir l'hydrate de zinc cristallisé, il faut employer un procédé différent de celui qui a été mis en usage pour obtenir les oxydes de cuivre et de plomb au moyen de l'action chimique de l'électricité.

On prend deux flacons, l'un renfermant une solution d'oxyde de zinc dans la potasse caustique, l'autre une dissolution saturée de nitrate de cuivre; puis on établit la communication entre les deux dissolutions, au moyen d'un tube de verre recourbé rempli d'argile humectée avec une solution de nitrate de potasse. On plonge une lame de plomb dans la solution alcaline et une lame de cuivre dans l'autre solution, puis l'on établit la communication entre les

deux lames. On a alors un couple voltaïque : la solution alcaline réagit sur le plomb, par suite de la forte affinité de l'oxyde de plomb pour la potasse, et il en résulte un courant électrique dirigé de telle façon que le plomb est le pôle positif, le cuivre le pôle négatif du couple. Ce courant a assez d'énergie pour décomposer le nitrate de cuivre; l'oxygène et l'acide nitrique se rendent dans la solution alcaline, où ils forment du nitrate de potasse et de l'oxyde de plomb, qui augmente la quantité de celui qui se forme par l'oxydation de la lame. Au moyen de ce transport, la potasse se sature peu à peu; l'oxyde de plomb, à raison de sa forte affinité pour la potasse excédante, exerce une action répulsive sur l'oxyde de zinc, qui, combiné avec un alcali, joue le rôle d'acide, et vient cristalliser sur la lame de plomb en prisme aplatis, disposés en roses. Au contact de l'air, ils deviennent peu à peu translucides en perdant de l'eau de cristallisation. Exposés à l'action de la chaleur, ils se colorent en jaune sans se fondre, et redeviennent blancs par le refroidissement. La présence de la lame de plomb est tellement nécessaire à la production des cristaux d'oxyde de zinc, que si l'on opère avec une lame de zinc, on n'obtient qu'un dépôt composé de zinc et de potasse. En substituant, pendant le cours de l'opération, à la lame de plomb une lame de cuivre, il se dépose du peroxyde de plomb.

Le procédé indiqué plus haut pour obtenir l'oxyde de plomb sert également à préparer l'oxyde de zinc cristallisé. Ce procédé consiste à faire réagir lentement une solution potassique ou sodique de silice ou d'alumine sur un couple voltaïqué formé d'une lame de métal oxydable et d'un fil de cuivre ou de platine, autour de laquelle il est enroulé. Le tout, placé dans un bocal fermé imparfaitement avec un bouchon de liége, est abandonné aux actions spontanées. Le but en opérant ainsi, et c'est là le principe fondamental du procédé, est de présenter un oxyde à l'état naissant à un liquide qui peut le dissoudre, ou à un composé qui se trouve en dissolution dans ce liquide et sur lequel il réagit pour chasser lentement un autre oxyde qui peut cristalliser et se combiner avec l'acide en formant un composé insoluble qui cristallise également.

Un appareil a été disposé avec une solution potassique de silice marquant 22° à l'aréomètre et une lame de zinc amalgamé entourée d'un fil de cuivre : l'eau fut décomposée avec dégagement de gaz hydrogène et formation d'oxyde de zinc qui s'est dissous. Quinze jours après, on a commencé à apercevoir sur la lame de zinc de

très-petits cristaux octaèdres, ayant pour composition, d'après l'analyse qui en a été faite,

$$ZnO, HO.$$

Ces cristaux réfractent fortement la lumière et ont assez de dureté pour rayer le verre. Leur volume augmente avec le temps, sans dépasser toutefois une certaine limite, un millimètre environ de côté; une évaporation excessivement lente et une saturation non interrompue sont les causes qui déterminent la cristallisation de l'hydrate d'oxyde de zinc.

Dans un autre appareil renfermant une solution potassique marquant 40°, les mêmes réactions eurent lieu, si ce n'est que l'hydrate d'oxyde de zinc s'est déposé en poudre cristalline.

Avec des dissolutions alcalines plus ou moins concentrées, la cristallisation est d'autant plus nette et les cristaux plus gros que le degré aréométrique ne dépasse pas 20 à 25° (Becquerel).

Peroxydes de fer et manganèse. La méthode pour obtenir le peroxyde de fer est la même que celle précédemment décrite pour le peroxyde de plomb, si ce n'est que l'on ne peut agir directement sur un sel de ce métal, attendu que son peroxyde se combine avec les acides; mais il n'en est pas de même du peroxyde à l'égard de l'ammoniaque. En effet, si l'on met dans la branche positive d'un tube en U une dissolution ammoniacale de protoxyde de fer, et dans l'autre de l'eau acidulée par l'acide nitrique, l'une et l'autre en relation avec une pile composée de quelques éléments au moyen d'une lame de platine, la lame positive qui plonge dans la dissolution ammoniacale ne tarde pas à se recouvrir de peroxyde rouge de fer.

Quant au peroxyde de manganèse, il s'obtient, de même que celui de plomb, en couches formées de parties non cohérentes et dont l'aspect est le même que celui que l'on trouve sur quelques substances minérales.

Chlorures et doubles chlorures métalliques. Le procédé que nous allons décrire peut servir à obtenir non-seulement des chlorures métalliques simples, mais encore d'autres composés.

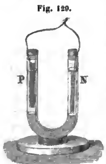
On sait que, lorsque l'on plonge une lame d'argent dans de l'acide hydrochlorique hors du contact de l'air, le métal n'est pas sensiblement attaqué; mais, si l'on met en contact avec la lame d'argent un morceau de charbon ordinaire, traité préalablement par un acide, afin d'enlever l'alcali qui peut s'y trouver, ou un morceau

d'anthracite, qui est conducteur de l'électricité comme le charbon ou la plombagine, il n'en est pas ainsi : quand le contact s'établit entre l'argent et le charbon, la très-faible action que l'acide exerce sur le métal donne naissance à un courant, dont l'action est telle que la lame d'argent est le pôle positif, et le charbon le pôle négatif. Il résulte de là que l'action du courant augmente celle que l'acide exerce sur l'argent. Par conséquent, le chlore se porte sur l'argent par cette double action, et l'hydrogène sur le charbon. Le chlorure d'argent, au fur et à mesure qu'il se forme, cristallise en octaèdres, attendu que rien ne s'oppose au groupement régulier des molécules. L'hydrogène, étant à l'état naissant, se combine probablement avec le carbone, qui, en raison de son état électrique, est également à l'état naissant. Si le tube est fermé hermétiquement, la tension du gaz devient bientôt suffisante pour le briser. Les cristaux de chlorure d'argent augmentent peu à peu ; au bout d'un an ou deux, ils ont plusieurs millimètres de côté.

Si l'on substitue une lame de cuivre à la lame d'argent, la réaction chimique faible résultant du contact de l'acide avec le cuivre produit des effets électriques qui augmentent également l'énergie des affinités ; au bout de quelque temps, la lame se recouvre de cristaux de protochlorure de cuivre très-brillants, possédant une grande réfrangibilité. En continuant l'expérience hors du contact de l'air, la liqueur change de couleur ; elle devient brun foncé, et les cristaux ne sont plus visibles. Le carbone est alors attaqué, et il en résulte une combinaison qui n'a pas encore été examinée.

Avant de continuer l'exposé des combinaisons simples, nous sommes obligés de faire connaître les procédés à l'aide desquels on peut obtenir les doubles combinaisons, que la chimie n'a pas toujours la faculté de produire, parce qu'elle peut rarement faire réagir lentement les éléments les uns sur les autres dans les conditions voulues. Un tube recourbé en U est rempli dans sa partie inférieure d'argile préparée comme à l'ordinaire ; dans une des branches on verse une solution de sulfate ou de nitrate de cuivre, dans l'autre une solution de chlorure de sodium, puis l'on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre ; on bouche les deux ouvertures. Par suite de la réaction des deux solutions l'une sur l'autre, et de la solution du chlorure sur

Fig. 120.



le cuivre, il en résulte un double courant électrique dont la direction est telle, que le bout qui plonge dans la solution de nitrate est le pôle négatif de l'appareil. L'action du courant est suffisante pour décomposer le nitrate de cuivre; du cuivre se dépose sur l'extrémité négative, et comme l'action est très-lente, le métal cristallise. L'acide nitrique et l'oxygène transportés dans l'autre branche donnent une nouvelle énergie aux réactions chimiques en vertu desquelles le courant est produit. Le bout cuivre qui se trouve dans la solution de chlorure tend avant tout à décomposer ce sel; il se forme du protochlorure de cuivre qui se combine avec le chlorure de sodium ambiant. Peu à peu cette combinaison cristallise sur la lame positive en tétraèdres; si l'on veut avoir des cristaux de deux à trois millimètres de côté, il faut laisser fonctionner l'appareil pendant longtemps. Le succès de l'expérience dépend de l'obstacle que l'on oppose au mélange des liquides contenus dans les deux branches du tube; l'acide nitrique contribue à ces réactions en aidant à la décomposition du sel marin, puisque l'on retrouve du nitrate de soude dans la solution; l'oxygène transporté dans la branche positive oxyde le sodium pour former de la soude, et n'attaque pas le cuivre. La production du double chlorure cristallisé de cuivre et de sodium, ne s'opère que dans les circonstances que nous venons d'indiquer; car avec un courant d'une certaine intensité, les deux sels sont décomposés.

Le sel ammoniac, les chlorures de calcium, de potassium, de barium, de strontium, donnent avec le cuivre des produits analogues qui cristallisent en tétraèdres réguliers. Tous ces chlorures, il est vrai, ont la même composition atomique, c'est-à-dire qu'ils sont formés d'un équivalent de base et de deux équivalents de chlore; conséquemment, ils doivent donner naissance à des composés isomorphes; ces doubles composés sont formés d'un équivalent de chacun des deux chlorures.

Les lames d'argent et de plomb donnent également des combinaisons isomorphes avec les chlorures alcalins et terreux précédemment cités; quant aux autres métaux, tous ne donnent pas des produits semblables, attendu que la composition atomique n'est pas la même. Tel est le double chlorure de potassium et d'étain, qui cristallise en aiguilles prismatiques. Nous devons faire remarquer une circonstance importante qui a dû se produire pendant la cristallisation par voie aqueuse d'un grand nombre des substances minérales qui se trouvent dans les filons: dans les premiers temps

de la formation, les cristaux sont entiers; mais peu à peu, à mesure que la solution devient moins concentrée, il se forme des troncatures sur les angles.

Autre méthode pour former les chlorures simples et qui est analogue à celle indiquée page 68, laquelle est employée pour former le protoxyde de cuivre : au fond d'un tube on met du protochlorure de mercure, puis au-dessus de l'eau, et on plonge dedans une lame de cuivre qui ne tarde pas à s'amalgamer; il se forme en même temps du protochlorure de cuivre, qui cristallise en tétraèdres (Becquerel).

Sulfures et doubles sulfures. Les tubes en U, précédemment décrits et représentés page 135, vont encore nous servir pour former ces composés; mais, au lieu d'en employer un seul, on en réunit plusieurs pour en former une pile: à cet effet on fait communiquer la lame de métal de la solution de sulfure d'un tube, avec le bout cuivre de la solution de nitrate de cuivre de l'autre, etc. Cette disposition est précisément celle qui est adoptée pour constituer une pile. Maintenant, dans une des branches d'un tube on verse une solution de protosulfure de potassium, et on y met une lame de métal oxydable, cuivre, argent, plomb, etc.; dans l'autre, une solution de nitrate de cuivre et une lame de cuivre. Après avoir préparé ainsi un certain nombre de tubes, on dispose les appareils comme il vient d'être dit: en augmentant suffisamment le nombre des tubes, et humectant l'argile avec la solution de nitrate de cuivre pour faciliter le passage du courant, celui-ci acquiert une telle intensité, qu'on est obligé souvent de diminuer le nombre des couples, si l'on ne veut pas que toutes les combinaisons soient détruites. Avec un appareil composé d'une douzaine de tubes, au bout de cinq ou six heures, on aperçoit des cristaux de cuivre sur les lames de cuivre, et sur la lame d'argent des cristaux octaèdres de sulfure d'argent.

L'appareil ayant fonctionné pendant quinze jours sans interruption, les lames d'argent ont été entièrement transformées en sulfure d'argent sans avoir changé de forme; seulement leur volume était augmenté, et les cristaux de sulfure étaient absolument semblables à ceux que nous présentent quelquefois les pièces d'argent qui ont séjourné longtemps dans des fosses d'aisance.

On peut obtenir les mêmes effets avec un seul couple; seulement il faut plus de temps. Rien n'est plus simple que d'analyser ces effets : il y a réaction des deux liquides l'un sur l'autre, et réaction du protosulfure de potassium sur l'argent; ces deux actions chimiques donnent naissance à deux courants électriques, dirigés dans un sens



tel que le cuivre est le pôle négatif du couple. Le nitrate est décomposé; il y a précipitation de cuivre, transport d'oxygène et d'acide nitrique sur l'argent dans le protosulfure de potassium; tandis que le soufre se porte sur l'argent, se combine avec lui et forme du sulfure qui cristallise en raison des actions lentes, l'oxygène oxyde le potassium, et l'acide nitrique se combine avec la potasse formée : il arrive quelquefois qu'il se produit un double sulfure, qui est ensuite décomposé. Une fois que la surface d'argent est recouverte de cristaux de sulfure, qui sont microscopiques, le soufre transporté par le courant pénètre entre les interstices des premiers cristaux formés, atteint l'argent qui est au-dessous jusqu'à ce que toute la lame soit décomposée, d'où résulte alors une véritable pseudomorphose. La réunion de tous ces dépôts successifs forme une masse cristalline homogène et assez compacte.

Voilà donc une véritable cémentation analogue à celles que nous avons citées page 83 : n'est-il pas permis de supposer que celles qui ont lieu dans la nature s'opèrent de la même manière? On conçoit effectivement que lorsque les courants circulent dans les corps, s'ils transportent avec eux des éléments dont les dimensions leur permettent de traverser les interstices moléculaires, rien ne s'oppose alors à ce que ces mêmes éléments réagissent sur les parties constituantes des corps.

Passons aux altérations qu'éprouvent quelquefois les pièces d'argent dans les fosses d'aisance, et qui viennent d'être mentionnées précédemment. Lorsque l'argent se trouve dans une fosse d'aisance, les sulfures ammoniacaux ou autres qui se trouvent dans les matières fécales réagissent sur l'argent, qui ne tarde pas à se changer en sulfure.

Mais que faut-il pour que les effets électriques décrits précédemment se reproduisent? Il suffit tout simplement que l'argent se trouve en contact avec une matière carbonacée, provenant d'un corps organisé quelconque qui a été décomposé, pour constituer un couple voltaïque, d'une part avec l'argent, de l'autre avec les sulfures, sur lesquels réagit l'oxygène de l'air, en sorte que ce gaz remplace celui qui provient de la réduction de l'oxyde de cuivre dans l'expérience précitée.

Dans cette expérience, ainsi que dans toutes les expériences électro-chimiques, en général, où l'on a pour but de former des composés naturels, on réunit les circonstances les plus favorables pour former ces composés, circonstances que le hasard ne réunit pas toujours dans la nature.

Dans l'appareil où le cuivre est substitué à l'argent, les effets varient suivant qu'on opère avec le protosulfure de potassium ou le persulfure ; on doit donc décrire ce qui se passe dans ces deux cas.

Avec le persulfure, on aperçoit, au bout de quelques jours, sur les parois du tube, de longues et belles aiguilles blanches, légèrement satinées, radiées, qui ne sont autres qu'un double sulfure de cuivre et de potassium. Ce composé n'éprouve aucune altération au contact de l'air; traité par l'acide nitrique, il donne du sulfate de potasse et du sulfate de cuivre, avec dégagement de gaz nitreux, et même du nitrate de ces deux bases. Quelquefois il arrive aussi que la lame de cuivre se recouvre de petits tubercules de cette substance. Si on laisse continuer l'action, l'oxygène et l'acide nitrique, arrivant continuellement dans la branche positive, décomposent le double sulfure, et les belles aiguilles disparaissent peu à peu. Outre les sels de potasse qui restent en dissolution, on obtient encore de petits cristaux de sulfure de cuivre irisés, mêlés de soufre en aiguilles.

Avec le protosulfure de potassium et le cuivre, en prolongeant l'action, les réactions sont les mêmes que lorsqu'on a opéré avec l'argent, c'est-à-dire décomposition du double sulfure, formation d'un sulfure de cuivre cristallisé, d'un aspect gris métallique, dont la forme est difficile à établir en raison de la petitesse des cristaux.

On peut également obtenir, avec le persulfure de potassium, le sulfure simple; il apparaît quelquefois immédiatement quand le courant n'a pas une grande force décomposante, ou bien à la suite de la décomposition du double sulfure. Dans ce dernier cas, le sulfure de potassium étant enlevé, si l'action est très-lente, et que la quantité d'oxygène et d'acide nitrique ne soit que suffisante pour réagir sur le sulfure de potassium, le sulfure de cuivre devient libre et cristallise.

On peut dire qu'en général, dans la formation des composés électro-chimiques, un composé est remplacé par un autre, et cela plusieurs fois de suite, tant que dure la décomposition électro-chimique, de manière qu'il arrive que dans une opération on voit se produire trois ou quatre composés différents, qui ne se ressemblent ni par la composition, ni par la cristallisation.

Cette formation successive de produits différents est le caractère le plus saillant et le plus original de la méthode électro-chimique employée à la reproduction des composés analogues à ceux de la nature.

Avec l'appareil où se trouve le plomb et le cuivre, on obtient des effets semblables à ceux qui sont produits avec l'argent. Le sulfure de plomb est dans les premiers instants à l'état pulvérulent; mais, au fur et à mesure que la solution devient moins concentrée, il se dépose sur la lame de plomb des masses tuberculeuses cristallines de sulfure de plomb, qui possèdent toutes les propriétés de la galène proprement dite. Il arrive aussi quelquefois que l'on obtient le double sulfure de potassium et de plomb en aiguilles blanches; cela dépend de la concentration de la solution. En général, tous ces produits ont le même aspect que les composés analogues à ceux de la nature.

Voici également une autre méthode dont on fait usage pour la préparation des sulfures. On prend un tube fermé par un bout, de 5 à 6 millimètres de diamètre, et on y introduit du sulfure de mercure noir, sur une hauteur d'environ 2 ou 3 centimètres. On verse dessus une dissolution de chlorure de magnésium, on plonge dedans jusqu'au fond une lame de plomb, et l'on ferme hermétiquement le tube. Le tout est abandonné ensuite aux actions spontanées, électro-chimique et autres. Un mois ou quarante jours après, on commence à apercevoir sur la paroi du tube, au-dessus du sulfure, une couche très-mince douée de l'éclat métallique, qui s'en détache aisément, et se recouvre du côté de la lame de petits cristaux octaédriques ou dérivant du cube, ayant l'aspect de la galène. En ouvrant le tube, il s'en dégage une odeur propre aux combinaisons du soufre avec l'hydrogène ou le chlore. La liqueur dégage en outre de l'acide sulfureux, et la partie inférieure de la lame est devenue cassante par suite de la combinaison du plomb avec le mercure. Ces effets certainement sont complexes, et cependant l'électricité est intervenue pour les produire. Comment discerner la part des forces électriques dans tous les effets produits?

On sait que lorsque le plomb est mis en contact avec une solution de chlorure alcalin ou terreux, il y a formation de double chlorure, et que l'alcali ou l'oxyde terreux est séparé. Par suite de cette réaction, le métal rend libre l'électricité négative, et le liquide l'électricité positive. Si ces deux substances étaient seules dans le tube, il n'y aurait point de courant électrique. Mais la circulation de l'électricité peut s'opérer d'une part par l'intermédiaire du sulfure de mercure, et de l'autre au moyen de la couche infiniment mince du liquide qui adhère à la paroi du tube, et dont la densité n'est pas la même que celle du liquide environnant; il résulte de là

que la paroi du tube peut se comporter comme le troisième corps qui est nécessaire pour établir la circulation du courant électrique.

D'un autre côté, le sulfure de mercure est sensiblement attaqué par la solution de chlorure de magnésium; le mercure s'amalgame avec le plomb, et le soufre, devenu libre, est transporté dans la partie supérieure de la lame de plomb, où il rencontre du chlorure de plomb qu'il décompose en formant du sulfure de plomb; et comme cette action se fait lentement, les molécules de ce sulfure peuvent se grouper régulièrement. Voilà déjà un produit.

Voyons maintenant comment peut intervenir la paroi du tube. Puisque le plomb est attaqué, que le sulfure de mercure se dissout peu à peu, et que la couche de la solution de chlorure adhérente à la paroi n'a pas la même densité que celle du liquide environnant, il s'ensuit que la paroi peut être considérée comme le pôle négatif; dès lors elle doit tendre sans cesse à attirer le plomb et à chasser le chlore vers la lame de plomb; le métal déposé, à l'instant où il est à l'état naissant, peut se combiner avec le soufre du sulfure de mercure tenu en dissolution; d'un autre côté, il peut se faire aussi que le sulfure de mercure ne puisse pas agir directement sur le chlorure de plomb. Ce ne sont là toutefois que des conjectures.

Avant de terminer ce que nous avons à dire sur les sulfures, nous devons faire connaître encore un procédé très-simple pour obtenir cristallisé le sulfure d'argent en octaèdres doués du brillant métallique et rivalisant avec ce que la nature a produit de plus parfait en ce genre.

On prend un tube en U préparé comme il a été dit; dans l'une des branches on met une solution de nitrate d'argent; dans l'autre, une solution saturée d'hyposulfite de potasse provenant de la décomposition à l'air du protosulfure de potassium; on établit la communication entre les deux branches, au moyen d'une lame d'argent. L'hyposulfite réagit sur l'argent, et de là résultent les effets électro-chimiques précédemment décrits. Il se forme dans la branche positive du nitrate et du sulfate de potasse, attendu que l'oxygène et l'acide nitrique exercent d'abord leur action sur l'hyposulfite de potasse. Que devient après cela l'hyposulfite d'argent? Lorsque la branche communique avec l'air, la solution s'évapore peu à peu, et il se dépose en même temps, soit dans l'argile, soit sur la lame d'argent, de jolis octaèdres de sulfure d'argent. Mais comment se fait-il que dans cette circonstance on obtienne du sulfure d'argent au lieu de l'hyposulfite? Quand une action électro-

chimique est très-faible, comme cela arrive à la fin des opérations, rien ne s'oppose alors à ce que l'action du pôle positif se borne à enlever l'oxygène, d'une part à l'oxyde d'argent, de l'autre à l'acide hyposulfureux; il se produit alors un sulfure d'argent. Dans ce cas, le pôle positif joue simplement le rôle de désoxydant à l'égard des corps avec lesquels il est en contact (Becquerel).

Le sulfure de fer, du moins le protosulfure, est difficile à former en raison de la promptitude avec laquelle s'oxydent les éléments dont il est formé; néanmoins on est parvenu à l'obtenir avec l'hyposulfite alcalin, en très-petits cristaux jaunes, doués de l'éclat métallique, mais qui ont été promptement décomposés à l'air.

Les pyrites se produisent très-fréquemment dans les tourbières, ainsi que dans les tuyaux de conduite de certaines eaux minérales. Le protosulfure de fer est formé d'un équivalent de fer et d'un équivalent de soufre, c'est-à-dire que ces deux éléments s'y trouvent dans la même proportion que dans le protosulfate de fer. Si ce sel est en contact avec des corps très-avides d'oxygène, et qui puissent, en même temps, désoxyder lentement l'acide sulfurique et le protoxyde de fer, il se forme un protosulfure. M. Fournet a trouvé des cristaux de ce sulfure sur un morceau de fer provenant de l'arbre tournant d'une roue hydraulique, où il servait à fixer le tourillon; on enduisait l'axe de matières grasses purifiées par l'acide sulfurique; ainsi la réaction de ces matières sur l'acide sulfurique qu'elles ont réduit, ont mis à nu le soufre, qui, trouvant le fer dans un grand état de division au milieu des matières grasses, a déterminé la formation des pyrites. Quelques années ont suffi pour leur production. La cristallisation ne peut être attribuée qu'à une formation très-lente du composé.

On doit rapporter à une cause semblable la formation des pyrites sur un outil de mineur trouvé au milieu de décombres dans une ancienne galerie de mine abandonnée, dit-on, depuis les Romains, à Pont-Gibaud. Le fer en contact avec les matières carbonacées provenant de la décomposition des matières organiques, a dû former des couples voltaïques, qui ont agi comme on l'a dit précédemment.

L'un de nous est parvenu à former des pyrites de persulfure de fer, ayant la forme de dodécaèdres à face pentagonale, en abandonnant aux actions spontanées un mélange de sulfate de fer, de sulfate de chaux et d'huile, dans des proportions que nous ne pour-

rions indiquer, attendu que dans l'origine on n'avait pas l'intention de produire cette substance. L'opération a duré quatre ou cinq ans. Quelques cristaux avaient deux millimètres de côté (Becquerel).

Iodures. Pour bien montrer la fécondité de la méthode des doubles décompositions, qui joue probablement un si grand rôle dans la nature, nous allons encore parler du double iodure et de l'iodure simple de plomb et de plusieurs autres métaux.

Les Iodures métalliques étant soumis à la même loi de composition que les sulfures, on doit obtenir sans difficulté des produits analogues. Dans l'appareil en U, substituons au sulfure de potassium, de l'iodure de potassium, puis servons-nous d'abord d'un couple plomb et cuivre, le cuivre plongeant dans le nitrate de cuivre et le plomb dans l'iodure de potassium. Par suite des actions électro-chimiques faciles à interpréter d'après ce qui a été dit précédemment, il se forme dans la branche positive de longues aiguilles blanches, soyeuses, très-fines, qui remplissent toute cette branche, et qui ne sont autres que le double iodure de potassium et de plomb; ce dernier s'y trouve à l'état de protoiorure. Voilà ce qui se passe tant qu'il y a de l'iodure simple de potassium à décomposer et qu'il y a dans l'autre branche un grand excès de nitrate de cuivre. Mais il arrive un point où tous ces jolis cristaux blancs disparaissent peu à peu, à commencer par le bas, et sont remplacés par de beaux cristaux jaunes octaédriques de deutoiodure de plomb. Interprétons ces effets :

L'acide nitrique et l'oxygène se rendent dans la solution où se trouve le double iodure; celui-ci est décomposé; il y a formation de nitrate de potasse. L'iode mis à nu se porte sur le protoiodure devenu libre, et il se forme un deutoiodure de plomb cristallisé, identique avec celui connu des chimistes. Le cuivre soumis au même mode d'action que le plomb donne d'abord un double iodure en aiguilles blanches cristallines, puis on obtient après la décomposition de jolis cristaux octaèdres. L'iodure d'argent s'obtient aussi facilement.

Ces exemples montrent l'emploi de la méthode des doubles combinaisons pour arriver aux combinaisons simples. Nous répétons qu'en électro-chimie, lorsque l'on veut former une combinaison insoluble et l'obtenir cristallisée, il faut la faire entrer en combinaison avec une autre, et enlever celle-ci électro-chimiquement.

Sous-nitrate de cuivre. On produit ordinairement le nitrate quinque-cuivrique cristallisé $AzO^5, 5CuO + 5HO$ à l'état de poudre insoluble d'un vert clair, en enlevant une partie de l'acide du sel neutre au moyen d'une chaleur modérée, ou bien en le mêlant avec un alcali caustique, de manière à ne pas le décomposer entièrement, ou en faisant bouillir sa dissolution avec du cuivre métallique.

En électro-chimie, on obtient ce sel en jolis cristaux d'un vert émeraude, en opérant avec l'appareil en U, dans une des branches duquel se trouve une lame de zinc et de l'eau salée, et dans l'autre une solution concentrée de nitrate de cuivre. On donne une grande longueur au tampon d'argile qui sépare les deux liquides, afin de diminuer la conductibilité du circuit, et qu'il ne se forme sur la lame de cuivre ni cuivre ni protoxyde, mais bien le sous-nitrate. Les ouvertures sont fermées imparfaitement, pour qu'il y ait une faible évaporation. Quand l'appareil a fonctionné pendant plusieurs années, la lame de cuivre est recouverte de cristaux verts, formant des lames rectangulaires de nitrate, et présentant la formule

$$AzO^5, 5CuO + 5HO,$$

dont la formation est due à l'action décomposante d'un très-faible courant, qui enlève au nitrate $AzO^5\ CuO$ une quantité d'oxygène telle qu'il reste du nitrate quinque-cuivrique. Il faut pour cela que les 5 parties parties d'oxygène enlevées soient remplacées par 5 parties d'eau de combinaison.

Action de l'electricité à faible tension sur les substances insolubles. Formation de divers produits. Nous avons déjà donné, page 73, des exemples de décomposition de substances insolubles par l'action de l'électricité; mais on obtient le maximum d'action électro-chimique en disposant les appareils simples ainsi que cela a déjà été dit à plusieurs reprises, et de manière à ce que les électricités dégagées parcourent dans le liquide la plus petite distance possible et éprouvent le moins de résistance en passant d'un conducteur dans un autre. Quelques nouveaux exemples montreront le parti que l'on peut tirer de ce mode d'opérer pour la production d'un grand nombre de composés.

Nous avons indiqué à plusieurs reprises, à propos du protoxyde de cuivre, du sulfate de mercure, etc., les effets que l'on obtient en plaçant un corps insoluble en *ab* au fond d'une éprouvette AB, puis

Fig. 134.

versant un liquide conducteur dans l'éprouvette et plongeant dans le tout une lame oxydable. On a placé dans le tube de verre, du carbonate de cuivre nouvellement préparé, une solution saturée de sel marin, une lame de fer, et l'on a fermé hermétiquement le tube; peu à peu le carbonate, de bleu qu'il était, est devenu noir; la lame s'est recouverte de cuivre métallique, et la décomposition a été complète au bout de deux mois. Il est hors de doute que dans cette circonstance, et par suite des diverses réactions qui ont eu lieu au contact de l'eau, du sel marin, du carbonate de cuivre et du fer, le carbonate hydraté n'ait été d'abord décomposé sous l'influence voltaïque en eau et en carbonate anhydre, et que l'eau n'ait été décomposée ensuite par le fer électro-chimiquement. Quand l'expérience se fait au contact de l'air, il se précipite de l'oxyde de fer; en substituant au fer une lame de plomb, il y a également décomposition du carbonate de cuivre, sans qu'on observe bien sensiblement le passage du carbonate hydraté au carbonate anhydre, puis formation de double chlorure de plomb et de sodium qui cristallise en jolis rhomboèdres, de carbonate de plomb, et probablement de chlorocarbonate en cristaux aciculaires; la liqueur devient légèrement alcaline, par suite de la soude mise à nu. Les diverses substances qui résultent des réactions électro-chimiques sont tellement mêlées les unes avec les autres qu'il est difficile de les séparer.

Si l'on prend du carbonate d'argent, de l'eau distillée et une lame de plomb, le tout disposé comme dans les expériences précédentes, le carbonate ne tarde pas à être décomposé. La portion d'argent adhérente au verre forme en divers endroits une surface continue et brillante, comme si le verre était argenté, preuve de l'influence des surfaces sur l'action électro-chimique. La lame de plomb se recouvre de carbonate hydraté de plomb, en petites lamelles nacrées. Ce carbonate, comme celui du cuivre, ne peut être décomposé qu'en admettant que les effets électriques produits dans l'oxydation du métal au contact de l'eau et de l'air, sont capables de séparer les éléments des sels métalliques insolubles soumis à leur action. En substituant au plomb une lame de cuivre ou de fer, le carbonate d'argent est encore décomposé, et plus rapidement encore qu'avec le plomb. Une partie du gaz acide carbonique se dégage; l'autre forme avec de l'oxyde de cuivre du carbonate vert qui se change avec le temps en carbonate bleu, à l'état de petits cristaux microscopiques;

l'argent métallique résultant de la décomposition du carbonate est mêlé de très-petits cristaux de protoxyde de cuivre, provenant probablement de la décomposition du carbonate de cuivre nouvellement formé et de celui qui se trouvait dans le carbonate d'argent.

Les silicates des métaux dont les oxydes sont facilement réductibles sont également décomposés dans leur contact avec l'eau et les lames de métal oxydable. Nous citerons particulièrement les silicates de cuivre, d'argent et de plomb, mis en contact avec des lames de plomb, de fer, de zinc et de cuivre.

Le silicate de cuivre est décomposé par des lames de fer et de plomb; l'oxyde métallique est réduit, et la silice se dépose sous forme gélatineuse. Il est probable qu'en disposant les appareils de manière à ce qu'ils fonctionnent très-lentement, on obtiendrait de petits cristaux de quartz.

Si l'on opère avec une lame de zinc, recouverte ou non de cuivre dans la partie en contact avec le silicate de cuivre, il se produit des effets qui ne pouvaient être prévus *à priori*, attendu qu'ils ne ressemblent en rien à ceux que l'on obtient avec les autres métaux. La lame ne tarde pas à prendre une couleur bleue très-intense, tirant sur le noir tant qu'elle se trouve dans l'eau; mais si on l'en retire et qu'on la fasse sécher, la couleur bleue est bien marquée. La surface du zinc se recouvre de petits tubercules bleus qui font effervescence avec tous les acides et donnent des sels de cuivre qui, traités par l'ammoniaque, s'y dissolvent en partie, et laissent du cuivre métallique dans un grand état de division. Dès lors, dans la réaction très-lente du zinc sur le silicate de cuivre par l'intermédiaire de l'eau distillée, il se dépose du cuivre métallique, du deutoxyde de cuivre anhydre, dont une partie se combine avec l'acide carbonique transmis à l'eau par l'air. Or, comme la réaction s'opère dans toute l'etendue de la lame, bien qu'elle ne soit en contact que dans une petite partie avec le silicate de cuivre, il faut donc admettre que ce dernier est faiblement soluble dans l'eau à l'aide de l'acide carbonique de l'air. Pendant tout le temps que s'effectuent les diverses réactions dont nous venons de parler, il se dégage une quantité assez notable de gaz hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. Nous devons ajouter que, dans ces réactions, il se forme de petits tubercules cristallisés de carbonate de zinc, dans lesquels on reconnaît la forme rhomboïdale.

En opérant avec l'oxyde de cuivre hydraté ou du carbonate vert de cuivre au lieu de silicate, l'oxyde est réduit sans qu'il y ait for-

mation de carbonate bleu, et il se dépose sur la lame de zinc des tubercules cristallins de carbonate de zinc. L'eau est également décomposée, mais moins abondamment.

Les arséniates et les phosphates de métaux oxydables ont été soumis également avec succès au même mode d'expérimentation, particulièrement les sous-arséniate et sous-phosphate d'argent. Leur décomposition s'est effectuée assez rapidement; l'oxyde d'argent a été réduit; l'acide devenu libre s'est combiné avec l'oxyde nouvellement formé. En employant une solution de chlorure de sodium au lieu d'eau distillée, on obtient des doubles combinaisons.

Avec l'arséniate d'argent, l'eau distillée et le plomb, il s'est déposé sur celui-ci des lamelles cristallines d'un blanc nacré d'arséniate de plomb. L'eau est devenue assez fortement acide par la présence de l'acide arsénique; il se forme dans ce cas un sous-arséniate. En opérant avec l'arséniate d'argent, l'eau distillée et une lame de cuivre, le sel métallique est également décomposé : l'oxyde d'argent est réduit, et il se forme des cristaux d'arséniate de cuivre d'un vert pâle.

Si l'on soumet le chromate d'argent à l'expérience, avec l'eau distillée et une lame de plomb, le chromate ne tarde pas à être décomposé : il se dépose sur la paroi inférieure du verre des lamelles cristallines d'argent; l'acide chromique se combine avec l'oxyde de plomb, formé aux dépens de l'oxygène de l'oxyde d'argent, et il en résulte un chromate de plomb jaune qui se change çà et là avec le temps en chromate d'un rouge orangé en cristaux aciculaires. Ces expériences variées de mille manières donnent naissance à des produits qui ne peuvent manquer d'intéresser l'électro-chimie.

On peut opérer également sur des composés insolubles qui ne renferment pas d'oxyde métallique. Nous prendrons pour exemple l'iodure de soufre, qui laisse dégager facilement de l'iode. Si, après l'avoir broyé en parties très-ténues, on le met dans un tube de verre avec de l'eau et une lame de plomb, l'eau se charge peu à peu d'iode, il se forme promptement des cristaux d'iodure de plomb de plusieurs millimètres d'étendue; des cristaux d'iode très-nets se déposent sur le plomb et sur la paroi du tube, et le soufre est insensiblement mis à nu.

Si l'on substitue au plomb une lame d'étain, la décomposition de l'iodure de soufre dans un tube à petit diamètre paraît marcher plus rapidement. Dans l'espace de vingt-quatre heures, il se dépose sur la lame de belles aiguilles d'un periodure d'étain, de couleur oran-

gée, qui deviennent jaune clair quand on les traite par l'eau bouillante. Avec le cuivre on obtient des effets analogues (Becquerel).

CHAPITRE IV.

Effets de contact et actions lentes.

Les changements chimiques produits au contact de corps solides plus ou moins insolubles et de solutions exerçant sur ces corps des actions plus ou moins faibles, avec ou sans le concours des forces électriques, sont depuis longtemps l'objet des recherches de l'un de nous, tant à cause des principes nouveaux qui en découlent, qu'à raison de leurs applications aux sciences naturelles et aux arts. Nous nous sommes attachés, en premier lieu, à produire les phénomènes en employant l'électricité, puis en ne faisant intervenir que les affinités : tel est le point de vue sous lequel on doit envisager l'électro-chimie (Becquerel).

On ne saurait mettre en doute que l'électricité dégagée au contact des solides et des liquides n'ait une origine chimique : nier cette vérité, c'est nier l'évidence, c'est méconnaître les rapports qui lient ensemble les forces électriques et les affinités, rapports qui ont été mis à profit pour provoquer la production d'un grand nombre d'effets chimiques qui seraient restés longtemps inaperçus, si l'on n'eût pas cherché à les utiliser.

Les effets électriques, tout en étant subordonnées aux affinités, ne doivent pas être considérés seulement comme des effets accessoires ; car, dans une foule de cas, et notamment dans les actions lentes, ils deviennent souvent causes, et causes déterminantes pour provoquer une nouvelle action chimique, ou donner une plus grande énergie à celle qui a déjà lieu. Ainsi, lorsque deux corps en contact, l'un solide, l'autre liquide, réagissent lentement l'un sur l'autre de manière à produire des effets chimiques inappréciables, si l'on s'empare de l'électricité dégagée au moyen d'un troisième corps convenablement disposé, on communique une nou-

velle énergie aux affinités, et ces effets deviennent de plus en plus manifestes : les composés formés cristallisent alors presque toujours, quoique insolubles. Tel est le but que l'on doit se proposer en électro-chimie, pour utiliser une force dont on ne connaît bien toute la puissance que depuis que l'on a fait une étude spéciale des rapports existant entre les affinités et les forces électriques : les agents qui produisent ces dernières existant à l'état latent entre les molécules des corps, ils rendront peut-être un jour aux arts et à l'industrie, lorsqu'on deviendra maître de toute leur puissance, des services du même ordre que la vapeur. Afin d'apporter de nouveaux faits à l'appui de ce principe et avant de montrer la production de composés insolubles dans des conditions nouvelles, nous indiquerons quelques effets généraux qui se produisent lors de l'altération des métaux.

Altération des métaux considérée comme action électro-chimique. Pour bien se rendre compte de quelle manière influent les effets électro-chimiques sur les changements que peuvent éprouver les métaux au contact de l'air humide et des divers agents chimiques qui se trouvent dans l'atmosphère, il faut partir de ce principe, que lorsqu'un corps oxydable ou attaquable par un agent quelconque est en contact avec un oxyde ou un autre corps conducteur, et qu'ils sont recouverts l'un et l'autre d'une couche d'humidité, il en résulte une action électro-chimique en vertu de laquelle ce corps est plus attaqué que s'il n'était pas en contact avec l'autre corps. Sans la présence de l'oxyde, l'électricité dégagée serait perdue et ne pourrait en rien contribuer à activer l'action chimique qu'éprouve le métal; dans ce cas, et toutes les fois qu'il y a décomposition de l'eau en présence de matières organiques, il y a ordinairement formation d'ammoniaque sur l'oxyde ou le composé formé qui forme le pôle négatif. Telle est la base sur laquelle on doit s'appuyer pour interpréter les changements plus ou moins rapides qu'éprouvent les métaux exposés à l'influence des agents atmosphériques ou autres. Nous allons citer quelques exemples, et, en premier lieu, ceux que nous présentent le fer et la fonte, qui s'altèrent l'un et l'autre d'autant plus vite qu'il y a déjà quelques points oxydés sur leur surface.

En général, les alliages de fer et de différents métaux sont beaucoup moins oxydables que le fer, quoique les molécules de ces alliages constituent autant de couples voltaïques. Cela tient à ce que la force de cohésion, qui est plus grande dans les alliages que dans

les métaux purs, l'emporte quelquefois sur l'action voltaïque. Nous citerons, comme preuve de la non-altération d'un alliage, ces grandes masses de fer météorique renfermant du nickel et d'autres métaux, et qui se conservent à l'air libre, sans altération bien sensible, depuis un grand nombre de siècles. Cependant il y a des exceptions : le plomb pur est moins altérable que le plomb allié à l'étain, car on a trouvé des inscriptions antiques en plomb pur, parfaitement bien conservées, tandis que d'autres inscriptions, sur des lames de plomb allié à l'étain, étaient tout à fait illisibles, à raison de la décomposition de l'alliage.

Revenons à la fonte : la cohésion intervient encore, comme cause qui s'oppose ou qui favorise son altération. C'est ainsi que la fonte grise ou noire, qui est tendre, moins aigre et plus poreuse, éprouve une altération, surtout la dernière, à cause du graphite qu'elle renferme, lequel, dans son contact avec la fonte ou le fer, détermine des actions voltaïques. La fonte blanche, qui est dure, aigre et cassante, et peu altérable à l'air. La fonte truitée, composée des deux précédentes, offre plus de résistance, et s'altère moins que la fonte noire. Passons à d'autres métaux.

Le cuivre ne décompose pas l'eau à la température ordinaire; par conséquent, s'il se trouvait dans un milieu contenant seulement de l'oxygène et de l'eau, il ne serait pas sensiblement altéré; mais, au contact de l'air renfermant de l'acide carbonique, il y a formation de carbonate de cuivre. Cette action est d'autant plus rapide que le corps est déjà recouvert de corps étrangers. Quand ce métal a séjourné dans l'eau de mer ou dans des localités qui peuvent lui fournir différents éléments, il en résulte de l'oxychlorure du protoxyde, du carbonate vert et bleu, et du bioxyde de cuivre. On trouve même des pièces de monnaie anciennes, changées entièrement en protoxyde, ce qui ne permet pas de douter que l'oxygène n'ait été transporté de l'extérieur à l'intérieur par un effet de cémentation analogue à celui qui a été précédemment décrit.

Le plomb qui reste exposé à l'air se couvre d'une couche de sous-oxyde d'un bleu grisâtre, dont la teinte devient de plus en plus foncée. Ce métal s'altère également dans l'eau, qui acquiert promptement la propriété de réagir à la manière des alcalis; mais son altération, sous l'influence des agents atmosphériques, dépend particulièrement de l'état de ses molécules. C'est ainsi que le plomb laminé éprouve un genre de décomposition assez singulier : il se fendille, s'effeuille, comme si toutes les parties se désunissaient, et finit par s'oxyder

complétement ; aussi évite-t-on de se servir de lames ainsi préparées quand il s'agit de les exposer à l'air humide. L'effet produit dépend du défaut d'homogénéité du métal.

A l'instant où ce métal s'oxyde, s'il se trouve dans un milieu où il y ait beaucoup de gaz acide carbonique, il se forme du carbonate de plomb sous la forme de lamelles ; si la quantité est moindre et que l'action soit lente en raison du peu d'humidité, on peut avoir des cristaux.

Du reste, le plomb n'est pas le seul métal qui présente une altération plus ou moins prompte suivant son état moléculaire : en général, toutes les fois qu'une lame d'un métal oxydable, parfaitement homogène, est exposée à l'influence d'agents capables de l'altérer, toutes les parties sont également attaquées et l'action chimique de l'électricité dégagée est nulle ; mais, pour peu qu'il y ait un défaut d'homogénéité dans quelques parties, il en résulte aussitôt des couples voltaïques tels que les parties les plus attaquées forment les pôles positifs de ces couples, et ceux qui le sont le moins, les pôles négatifs ; l'énergie de l'action chimique augmente d'autant.

Le contact d'un métal inoxydable, tel que l'or, avec le plomb, suffit pour altérer rapidement ce dernier. En effet, on n'a qu'à placer dans un lieu humide une médaille de plomb, recouverte d'une feuille d'or appliquée par pression, elle ne tarde pas à se recouvrir d'une poussière blanche de carbonate de plomb, suffisamment épaisse pour masquer entièrement la couleur de l'or. L'air humide réagit sur le plomb à travers les petits interstices de la feuille d'or ; l'oxyde de plomb formé se combine avec l'acide carbonique de l'atmosphère, et se dépose peu à peu sur la surface.

L'argent, qui n'éprouve aucune altération de la part de l'air humide, se recouvre, dans les lieux habités, d'une couche violette de sulfure de même métal. Le soufre est fourni par les émanations animales et par la décomposition des matières organiques.

L'argent se change rapidement en sulfure dans les fosses d'aisance. L'effet a lieu par cémentation, puisque la forme ne change pas. Nous avons montré, page 137, comment on reproduit cette action par un effet électro-chimique.

L'argent, par un long séjour dans la mer, se change en chlorure. Proust, ayant examiné des pièces d'argent tombées au fond de la mer, trouva que, dans un court espace de temps, elles étaient recouvertes d'une croûte de chlorure d'argent d'un demi-millimètre

d'épaisseur. Pallas assure qu'on a trouvé en Sibérie, dans un terrain imprégné de sel marin, d'anciennes monnaies tartares chargées de chlorure d'argent.

Dans les appareils électro-chimiques, où l'argent est en contact avec une solution concentrée de sel marin et un morceau de charbon, il se forme des cristaux octaèdres de double chlorure d'argent et de sodium, lesquels sont décomposés au contact de l'eau. Cette double combinaison ne peut donc avoir lieu que dans des dissolutions concentrées; si la dissolution le devient de moins en moins, il se forme du chlorure d'argent qui cristallise.

Le zinc qui reste longtemps exposé aux influences atmosphériques se recouvre d'une couche de sous-oxyde qui, n'augmentant pas d'épaisseur, préserve l'intérieur de toute altération.

L'étain peut se conserver longtemps sans altération; seulement sa surface prend une teinte jaunâtre et des nuances irisées qui indiquent un commencement d'oxydation. Dans la terre, dans le cours de plusieurs siècles, l'oxydation pénètre intérieurement dans le métal.

Essais tentés pour préserver le doublage en cuivre des vaisseaux de l'action corrosive de l'eau de mer. Lorsqu'on laisse un morceau de cuivre poli dans de l'eau de mer, le métal ne tarde pas à s'altérer, sous l'influence de l'eau, de l'oxygène et des substances salines qu'elle renferme. Le cuivre étant moins oxydable que le fer, il s'ensuit qu'en mettant ces deux métaux en contact, ce dernier préservera l'autre.

Davy, en partant de ce principe, a fait une série nombreuse d'expériences dans le but d'arriver à préserver le doublage en cuivre des vaisseaux; à cet effet, il a soudé çà et là, sur la surface, des petites plaques de fonte ou de zinc. Des feuilles de cuivre ainsi en contact sur une partie de leur surface avec du zinc, du fer et de la fonte, ayant été exposées pendant plusieurs semaines au mouvement de la marée, et leur poids déterminé avant et après l'expérience, on trouva que, lorsque le protecteur métallique avait une surface de $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{150}$ des feuilles de cuivre, il n'y avait ni corrosion ni diminution dans ce métal; mais, quand le métal préservateur n'était que dans la proportion de $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{400}$, le cuivre éprouvait une perte de poids d'autant plus forte que le protecteur était plus petit. On ne tarda pas toutefois à remarquer qu'il se déposait des substances alcalines et terreuses sur le cuivre qui était le pôle négatif du couple.

Des expériences furent faites ensuite sur plusieurs vaisseaux

destinés à faire un voyage de long cours. Les feuilles de cuivre préservées furent recouvertes de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie; des plantes et des coquilles ne tardèrent pas à s'y fixer, et le poids de toutes ces substances fut tel que la marche des navires en fut retardée.

Cet inconvénient était tel qu'on renonca à préserver le doublage en cuivre des vaisseaux avec du fer ou de la fonte, et on chercha à arriver au même but en substituant au cuivre préservé le bronze composé de 94 parties de cuivre et de 6 d'étain. Les molécules de cet alliage pouvant être considérées comme autant de petits couples voltaïques, l'eau de mer devait tendre à enlever l'étain; mais, comme la force de cohésion du bronze est plus grande que celle du cuivre, il en résulte que, théoriquement parlant, le bronze devait être moins promptement altéré que ce dernier.

Il fallait, avant de songer à appliquer le bronze au doublage des vaisseaux, le laminer; on ne tarda pas à y parvenir, et le ministre de la marine fit faire un essai sur des vaisseaux de l'État, dont un des côtés de la carène était recouvert de feuilles de cuivre et l'autre de feuilles de bronze, essais que firent également des armateurs sur des navires de commerce. Voici en résumé les principales observations qui ont été faites :

1° Sur le cutter *le Renard*, à six reprises différentes, les pertes éprouvées par le cuivre et le bronze, soit à la mer, soit au repos, ont été entre elles dans le rapport de près de 2,15 : 1; les dépérissements des feuilles qui s'usent le plus ont été, dans le rapport de 3 : 1; l'examen des carènes, sous le rapport de l'attache des coquilles, n'a signalé aucun désavantage pour le bronze; enfin le bronze, à égalité de propriété des deux bords, a présenté sur le cuivre l'avantage d'une surface plus lisse et plus unie.

2° M. Brunel a confirmé, en Angleterre, les résultats précédents sur le paquebot *le Frolic*.

3° Sur la corvette *l'Ariane*, après un séjour de deux ans dans une mer tranquille, le rapport n'a été que de 1,07 : 1, au lieu de 2,15 : 1.

4° Sur le brick *le Bisson*, dans un premier examen, le rapport des pertes a été le même; mais le cuivre a été corrodé au point d'être hors de service, tandis que le bronze n'offrait rien de semblable; dans des examens subséquens, le rapport a d'abord été de 0,52, puis de 3,04 et s'est enfin rapproché de celui que l'on avait obtenu sur *le Renard*.

5° Les essais tentés sur les bâtiments marchands ont confirmé les résultats avantageux que *le Renard* avait fournis.

On voit donc que, sauf quelques exceptions, l'expérience a démontré que le doublage en bronze avait un avantage marqué sur le doublage en cuivre.

Des effets électro-chimiques se montrent aussi sur des lames de bronze passées au laminoir, attendu que la pression forcée qu'elles éprouvent détermine çà et là des déchirements, des solutions de continuité partiels. Des lames de bronze qui se trouvent dans cet état doivent être plus ou moins attaquées. Il résulte de là que si l'on veut obtenir de plus grands effets avec le doublage en bronze, il faut apporter tous les soins possibles au laminage des lames, afin qu'elles soient homogènes dans toutes leurs parties. Si cette condition n'est pas remplie complétement, on sera exposé à voir le bronze se détériorer plus fortement dans certaines parties que dans d'autres, comme le plomb laminé.

L'action voltaïque intervient tellement dans les actions exercées de la part de l'eau de mer, que lorsqu'un bâtiment doublé en bronze reste pendant longtemps dans un port, le bronze se trouve attaqué et se change en chlorure basique de cuivre très-poreux formant une éponge, l'étain ayant été enlevé par suite de son état électro-positif. Cet exemple remarquable suffit pour montrer comment la découverte d'un fait électro-chimique peut mettre sur la voie d'autres faits n'ayant en apparence aucune origine électrique, et dont la production est uniquement attribuée aux affinités.

L'expérience de la conservation du cuivre dans l'eau de mer peut servir à faire cristalliser les bases des sels d'une solution où plonge un couple voltaïque, placé dans des conditions convenables, comme on l'a dit page 124, et comme on peut le faire avec la disposition suivante : on prend un flacon contenant une solution de chlorure de sodium marquant 3 à 4° à l'aréomètre, puis l'on pose horizontalement sur le liquide une plaque mince circulaire de fer, portant à son centre une tige de cuivre autour de laquelle est enroulé en spirale un fil de même métal. On descend la plaque jusqu'à ce que la solution recouvre légèrement sa face supérieure. L'effet électro-chimique ne tarde pas à se manifester, par suite de l'oxydation du fer sous les influences combinées de l'air et de l'eau. La soude déposée sur la partie du fil de cuivre qui touche le liquide, avide d'acide carbonique, monte le long de la spirale jusqu'à ce qu'elle en soit saturée, et il en résulte alors du carbonate de soude qui cristallise



en prismes rhomboïdaux entre les circonvolutions du fil. Avec d'autres chlorures alcalins ou terreux, on obtient de semblables effets.

Zincage du fer. M. Sorel a mis à profit la faible altération du zinc une fois recouvert d'une couche de sous-oxyde pour préserver le fer des actions combinées de l'eau et de l'air. Il applique sur la surface de ce métal une couche de zinc, comme on le recouvre d'une couche d'étain. Voici comment on opère : on commence par décaper le fer dans des acides qui ont servi à purifier des huiles; l'oxyde seul est enlevé; on sèche dans une étuve, puis on plonge dans un bain de zinc en fusion. Si une parcelle de zinc est enlevée, le fer ne s'attaque plus à l'humidité; mais, si ce métal était enlevé sur une grande longueur, il s'altérerait.

Décomposition de la galène. Quand on fait réagir le sulfure de plomb naturel, la galène (PbS), sur une solution saturée de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium, étendue de son volume d'eau distillée, la galène est décomposée, et il se forme diverses combinaisons de plomb ayant leurs analogues dans la nature. Pour se rendre compte des effets produits dans cette réaction, il faut commencer par examiner ce qui se passe lorsque la galène en poudre et en excès est mise en contact successivement avec une solution saturée de sulfate de cuivre (CuO, SO^3), et une autre de chlorure de cuivre ($CuCl$).

On a pris 5 grammes de galène pulvérisée qu'on a mis en digestion, à une douce chaleur, avec 0,2 d'une solution saturée de sulfate de cuivre qu'on a remuée fréquemment; la solution s'est décolorée peu à peu; et, deux jours après, elle l'était entièrement; elle ne renfermait plus alors que du sulfate de plomb qui se trouvait dans le sulfate de cuivre non décomposé par la galène. Dans cette réaction, on a eu :

$$PbS + CuOSO^3, 5HO = PbO,SO^3 + CuS + 5HO,$$

c'est-à-dire du sulfate de plomb et du sulfure de cuivre, comme l'examen des produits formés l'a constaté.

La galène avait perdu son éclat; sa surface était devenue noire; la matière au fond du vase, lavée et traitée à plusieurs reprises par une solution saturée de chlorure de sodium, ne renfermait plus que de la galène non décomposée et du sulfure de cuivre; la solution salée, étendue d'eau, précipitait abondamment; réaction qui annonçait la présence du sulfate de plomb.

En traitant de la même manière la galène en excès avec une solution de bichlorure de cuivre (CuCl), on a obtenu des effets analogues, savoir : décoloration complète de la solution, formation de chlorure de plomb et de sulfate de cuivre, conformément à la formule

$$PbS + CuCl = PbCl + CuS.$$

Lorsque des fragments de galène en excès sont en présence d'une solution concentrée de sulfate et de bichlorure de cuivre, il se forme différents produits : du chlorosulfate de plomb en aiguilles, du chlorure et du sulfate de plomb également en aiguilles, et du sulfure de cuivre, conformément à la formule suivante :

$$2PbS + CuO,SO^3,5HO + CuCl =$$
$$= PbCl, PbOSO^3 + 2CuS + 5HO.$$

Ces produits, qui n'avaient aucun apparence de cristallisation, ont été formés dans l'espace de quelques jours.

Les composés cristallisés suivants ont été formés, dans l'espace de plusieurs années, sur des morceaux de galène et les parois des flacons renfermant ces solutions de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium, et fermés imparfaitement avec des bouchons de liége :

1° Chlorure de sodium en cristaux cubiques, cubo-octaèdres et octaèdres d'une grande netteté de forme et de transparence : modifications que l'on n'a pas encore rencontrés dans la nature ;

2° Chlorure de plomb en aiguilles et en cristaux cubiques légèrement jaunâtres, d'une grande pureté de forme ;

3° Sulfate de plomb en octaèdres cunéiformes, avec plusieurs modifications, formes entièrement semblables à celles des cristaux de sulfate de plomb d'Anglesea ;

4° Chloro-sulfate en aiguilles ;

5° Chlorure basique de cuivre en cristaux microscopiques disséminés çà et là sur tous ces produits ;

6° Sulfure de cuivre noir, sans aucune apparence de cristallisation.

Tous ces produits répandus sur les morceaux de galène leur donnait l'aspect d'échantillons de minerais sortant des filons.

Nous nous arrêterons un instant sur la formation du sulfate de plomb.

Sulfate de plomb. La formation de ce composé provient de la réaction du sulfate de cuivre non décomposé par le chlorure de sodium sur le sulfure de plomb. La cristallisation de ce composé est encore la conséquence d'une réaction très-lente.

Si, dans certains appareils, il s'est formé tantôt du chlorure tantôt du sulfate de plomb, cela tenait probablement aux proportions de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium, et à la densité des dissolutions. Ce qui nous engage à émettre cette opinion, c'est que nous avons reconnu que, dans une dissolution saturée de sel marin et de sulfate de cuivre étendue de trois fois son volume d'eau, où plongeait un couple voltaïque formé d'un morceau de galène entouré d'un fil de platine, il s'est formé, dans la période de sept années, une quantité considérable de cristaux cubiques de chlorure de plomb sur la surface du minerai sans autres composés de plomb. Nous ajouterons que de semblables cristaux se sont déposés sur un morceau de malachite mis dans la dissolution en même temps que la galène, avec cette différence toutefois, que les plus gros cristaux se trouvaient sur la malachite (Becquerel).

Rien ne s'oppose à ce que les réactions dont il vient d'être question ne se produisent dans la nature. En effet, les eaux pluviales, après avoir traversé les roches encaissantes, arrivent dans les filons et les amas plombifères; si ces filons et ces amas renferment, outre la galène, des pyrites cuivreuses produisant par leur décomposition du sulfate de cuivre, et si les eaux contiennent, en outre, du chlorure de sodium, nul doute qu'il ne se forme dans la réaction de la solution sur la galène les composés précédemment décrits.

Phosphates terreux cristallisés, phosphate de chaux. Des diverses combinaisons de l'acide phosphorique avec la chaux, il ne sera question ici que du phosphate neutre, le seul que l'on soit parvenu à obtenir jusqu'ici cristallisé, en électro-chimie.

On prépare ordinairement ce composé en versant, goutte à goutte, une solution de phosphate sodique dans une solution de chlorure calcique; il se produit alors un précipité demi-cristallin qui, vu au microscope, se présente sous la forme de petits fils terminés, aux extrémités par plusieurs autres fils très-fins. Après la dessiccation, il se change en une poudre pulvérulente. Ce composé a pour formule :

$$PhO^5, 2CaO, 4HO.$$

Si on laisse prédominer au contraire le phosphate de soude, c'est-à-dire si l'on verse, goutte à goutte, le chlorure de calcium dans une solution de phosphate de soude, on a le phosphate des os.

En électro-chimie, on obtient facilement, de la manière suivante, ce composé en jolis cristaux parfaitement caractérisés, et inalté-

rables à l'air ; on prend, à cet effet, un bocal à moitié rempli d'une solution saturée de chlorure de calcium dans laquelle on plonge une lame de zinc et un tube fermé inférieurement avec un kaolin humecté de la même solution, et contenant une solution de phosphate de chaux dans l'acide phosphorique très-étendu. On ferme le circuit avec une lame de platine plongeant dans la solution acide et communiquant avec la lame de zinc au moyen d'un fil de platine. La décomposition du chlorure de calcium commence aussitôt, en même temps que celle de l'eau ; la chaux est transportée dans le tube où elle sature peu à peu l'excès d'acide, et le phosphate de chaux, qui n'est plus tenu en dissolution par cet excès d'acide, cristallise peu à peu sur la lame de platine, en prismes rectangulaires obliques à sommets dièdres. Les prismes sont quelquefois tellement aplatis qu'ils ont l'aspect de lames rectangulaires terminées en biseaux.

L'analyse a donné :

Acide phosphorique.......	0,024
Chaux..................	0,026
Eau....................	0,011
	0,061

Composition atomique.

Acide phosphorique..	24	1 équivalent d'acide..	25,5
Chaux.............	26	2 équivalents de base..	27,0
Eau..............	11	4 équivalents d'eau...	12,40

Cette composition est celle du phosphate neutre de chaux, qui a pour formule

$$PhO^5, 2CaO, 4HO.$$

On peut préparer en grand ce produit en substituant au tube un cylindre de verre ouvert aux deux bouts, et à la lame de platine un morceau de coke, dont la surface et toutes les anfractuosités se recouvrent de cristaux phosphate qui lui donnent l'aspect d'un minéral.

On obtient également le phosphate de chaux cristallisé, à l'aide des réactions exercées entre le carbonate de chaux et une dissolution de phosphate alcalin. Lorsqu'on veut faire réagir lentement une solution aqueuse sur du calcaire qui est sans action sensible sur elle, il faut introduire le calcaire avec les composés solubles dans un flacon avec de l'eau chargée de gaz acide carbonique, puis fermer hermétiquement. Le carbonate de chaux se dissout par l'in-

termédiaire du gaz acide carbonique, et peut réagir alors lentement sur les composés dissous dans l'eau gazeuse. Si l'on opère, par exemple, avec une solution de phosphate d'ammoniaque marquant 5° à l'aréomètre, on voit apparaître peu à peu sur la surface du calcaire des cristaux qui, vus au microscope, se présentent sous la forme de prismes droits rhomboïdaux, terminés par des sommets dièdres. Ces cristaux résultent de la réaction lente du phosphate d'ammoniaque sur le bicarbonate de chaux, au fur et à mesure qu'il se forme.

On obtient ce composé dans un grand état de pureté, en substituant, au morceau de calcaire, du carbonate de chaux obtenu par double décomposition et agitant fréquemment le flacon. Au bout de douze heures, la décomposition est complète; l'eau tient en solution du carbonate d'ammoniaque, et le précipité est uniquement formé de phosphate neutre de chaux, ayant pour formule 2CaO, Ph^5O, 4HO, puisque l'analyse a donné les résultats suivants :

	Résultats théoriques.	Résultats réels.
2CaO.	0,354	0,340
PhO.	0,422	0,460
4HO.	0,224	0,200
	1,000	1,000

On voit par là que le produit de la réaction du phosphate d'ammoniaque sur le carbonate de chaux, par l'intermédiaire du gaz acide carbonique, est bien du phosphate neutre de chaux et du carbonate d'ammoniaque qui reste en solution.

Il est probable qu'en substituant au calcaire la dolomie, double carbonate de chaux et de magnésie, on obtiendrait, indépendamment du phosphate de chaux, le phosphate ammoniaco-magnésien, également cristallisé (Becquerel).

Plomb carbonaté (PbO, CO^2). Pour obtenir cristallisé le plomb carbonaté, tel qu'on le trouve dans la nature, il faut faire réagir pendant plusieurs années sur un couple, plomb et platine, une solution de double carbonate de soude et de cuivre. On obtient le même composé en faisant réagir lentement un sel de plomb, tel que le nitrate ou le chlorure en solution, sur du calcaire ou sur du carbonate de chaux obtenu par double décomposition, et qui se trouvent par conséquent dans un grand état de division.

En opérant avec du carbonate de chaux obtenu par précipitation et mis en digestion dans un flacon avec une solution de nitrate

de plomb, puis agitant de temps à autre, en quelques jours la double décomposition est effectuée, surtout en ayant l'attention de mettre le sel de plomb en excès : le carbonate de chaux est transformé en carbonate de plomb, et la solution renferme de l'azotate de chaux, et, en outre, la portion de l'azotate de plomb qui n'a pas été décomposée.

De l'analyse on déduit :

	Résultats théoriques.	Résultats réels.
PbO............	0g,836	0g,825
CO^2............	0, 164	0, 175
	1g,000	1g,000

En substituant au carbonate de chaux en poudre un morceau de calcaire poreux, état moléculaire très-favorable aux réactions décrites, les mêmes effets sont produits; mais, au lieu d'un précipité cristallin, il se dépose lentement sur la surface du calcaire des cristaux en prismes rhomboïdaux droits ou en prismes à six faces, ayant une apparence régulière, ou bien encore en prismes à six pans terminés par des pointements.

D'autres sels solubles de plomb se comportent probablement comme le nitrate et le chlorure.

Il y a ici double décomposition lente, avec cristallisation et accroissement de cristaux, effets qui doivent être pris en considération dans les recherches relatives à la formation des substances minérales dues à des actions lentes par voie humide. D'autres exemples mettront mieux en évidence encore ce mode particulier de double décomposition (Becquerel).

Cuivre carbonaté bibasique (malachite). $(CuO)^2, CO^2, 2HO$. Les doubles décompositions et décompositions successives permettent de former ce composé.

On prend un tube en U, préparé avec de l'argile ; on verse dans une des branches une solution de bicarbonate de soude, dans l'autre une solution de sulfate de cuivre, et on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre recourbée. Le bout qui plonge dans la solution de bicarbontate étant attaqué par celle-ci, il en résulte un courant électrique d'une intensité suffisante pour décomposer le sulfate; il y a dépôt de cuivre d'un côté, et de l'autre formation de sulfate de soude et de double carbonate de cuivre et de soude qui cristallise. Quand le bout positif est recouvert de cristaux de double carbonate, on enlève la solution de bicarbonate

et on la remplace par de l'eau. L'action voltaïque continuant, l'acide sulfurique et l'oxygène qui arrivent sur le bout positif décomposent le double carbonate, et il se forme du sulfate de potasse, en même temps que l'acide carbonique, à l'état naissant, se combine avec l'oxyde de cuivre; cette réaction donne lieu à du carbonate de cuivre qui cristallise en aiguilles avec le carbonate de cuivre provenant de la décomposition du double carbonate. Il faut arrêter l'action assez à temps pour que l'acide sulfurique, après avoir saturé la potasse, ne réagisse pas sur le carbonate de cuivre. Passons à un autre mode de formation :

Si l'on plonge un morceau de calcaire grossier, poreux, dans une solution d'azotate de cuivre, l'azotate réagit sur le carbonate de chaux; il se dégage du gaz acide carbonique en même temps qu'il se forme de l'azotate de chaux qui se dissout, et du sous-azotate de cuivre insoluble qui se dépose en cristaux aciculaires sur la surface du calcaire. La réaction s'étend peu à peu de l'extérieur à l'intérieur, par un effet d'imbibition, et ne s'arrête que, lorsque le sous-azotate formé obstruant tellement les interstices moléculaires, l'action capillaire n'a plus lieu. Nous ajouterons que, si l'on plonge dans une solution de bicarbonate alcalin un peu étendue le morceau de calcaire recouvert de cristaux de sous-azotate de cuivre, il se forme, quand l'action est prolongée, un double carbonate alcalin et de cuivre d'une couleur bleu clair. Vient-on à plonger ce nouveau produit dans une solution de sulfate de cuivre, celle-ci réagit sur le double carbonate, le décompose, et il en résulte un carbonate bibasique de cuivre, ayant pour formule $2CuO, CO^2, 2HO$, qui est celle de la malachite.

Pour analyser tous les effets produits, on a procédé comme il suit : 5 grammes de carbonate de chaux obtenu par double décomposition ont été mis en digestion avec une solution d'azotate de cuivre en excès et concentrée; il s'est dégagé du gaz acide carbonique, en même temps qu'il s'est déposé un précipité vert clair. En agitant de temps à autre le flacon pour renouveler les surfaces, on a changé tout le carbonate de chaux en sous-azotate de cuivre, ayant pour formule $4CuO, AzO^5, 3HO$.

Cet azotate basique a été mis en digestion avec une solution de bicarbonate de soude marquant 5° à l'aréomètre. En agitant, on a fini par obtenir un précipité d'un vert un peu moins foncé que celui de l'azotate basique, et qui n'est autre que le carbonate bibasique de cuivre (malachite). L'analyse a donné effectivement des résultats

conformes à la formule $2CuO, CO^2, 2HO$, sauf 2 ou 3 pour cent de carbonate de soude que les lavages n'avaient pu enlever.

Il est donc inutile, d'après cela, de mettre de nouveau ce composé en digestion avec une solution de sulfate de cuivre pour obtenir la malachite, puisqu'on la produit immédiatement, celle-ci résultant de la réaction immédiate du bicarbonate alcalin sur le sous-azotate de cuivre. En effet, en supprimant les équivalents d'eau, on a $4CuO, AzO^5 + NaO, 2CO^2 = 2[2CuO, CO^2] + NaO\ AzO^5$. Ainsi, en combinant un équivalent d'azotate bibasique de cuivre et un équivalent de bicarbonate de soude, il se forme deux équivalents de carbonate bibasique de cuivre et un équivalent d'azotate de soude. On n'obtient ce résultat qu'autant que le contact du calcaire recouvert de cristaux d'azotate de cuivre avec le carbonate n'est pas prolongé.

Dans les doubles décompositions dont nous venons de parler, il se produit un effet remarquable que nous devons mentionner : l'azotate basique obtenu avec le carbonate de chaux provenant d'une double décomposition consiste en une poudre cristalline, dont la constitution physique ne paraît pas avoir changé après sa transformation en carbonate bibasique de cuivre. Ainsi, dans la substitution de deux équivalents d'acide carbonique à la place d'un équivalent d'acide azotique, et vice versa, le composé solide cristallisé reste tel pendant et après la substitution, sans être dissous préalablement. Ce mode de double décomposition doit se présenter fréquemment dans la nature, quand des eaux minérales ou autres chargées de divers composés sont en contact avec des roches ou des substances minérales d'une certaine nature. N'est-ce pas là une véritable épigénie dont nous trouvons tant d'exemples dans diverses formations terrestres? En étudiant avec soin les effets chimiques produits au contact des solides et des liquides, on parviendra probablement à expliquer la formation d'un grand nombre de composés secondaires ayant une origine aqueuse.

Dans l'expérience précédente, on a employé du carbonate de chaux obtenu par voie de double décomposition, par conséquent dans un grand état de division, afin d'opérer complétement la double décomposition, et d'obtenir des produits purs pouvant être analysés; mais si l'on opère avec un morceau de calcaire poreux et une solution d'azotate de cuivre marquant 12 à 15° à l'aréomètre, on obtient dans l'espace de huit ou quinze jours un sous-azotate qui adhère fortement à la surface du calcaire, et pénètre

dans l'intérieur à une profondeur d'autant plus grande que le calcaire est plus poreux et que l'immersion dure depuis plus longtemps. Sur un échantillon mis en expérience pendant plusieurs mois, la réaction était appréciable à un millimètre environ de la surface. Il est probable que, sous une forte pression, et à une température un peu élevée, l'effet serait plus marqué, et que l'on transformerait des morceaux de calcaire très-poreux d'une certaine épaisseur, tels que des morceaux de craie, en sous-azotate de cuivre.

Si l'on place maintenant le calcaire recouvert de sous-azotate dans une solution de bicarbonate de soude marquant 5° à l'aréomètre, quelques heures après on commence à s'apercevoir que les cristaux, ou plutôt les tubercules composés de cristaux aciculaires, prennent peu à peu une teinte bleue, laquelle passe au vert foncé de la malachite. Lorsque l'action s'est prolongée au delà du terme où la formation de la malachite est terminée, alors celle-ci est elle-même attaquée par la solution de bicarbonate de soude, et il se produit un double carbonate de soude et cuivre, d'une couleur bleu céleste, lequel cristallise en très-petits cristaux brillants qui adhèrent au calcaire. On transforme ce double carbonate en malachite, par une nouvelle immersion dans la dissolution d'azotate de cuivre.

La couleur bleue qui commence à se manifester quelque temps après l'immersion du calcaire recouvert de sous-azotate de cuivre ne serait-elle pas due à la formation du carbonate sesquibasique hydraté de cuivre $3CuO, 2CO^2, HO$, qui précéderait celle du carbonate de cuivre bibasique? Ce qui porterait à le faire croire, c'est que la solution alcaline se colore en bleu en même temps que les cristaux prennent une teinte vert foncé, preuve que le changement de couleur est dû à une perte de cuivre.

La malachite se présente sous la forme de petites tubercules soyeux, comme on la trouve fréquemment dans la nature, et ayant peu de dureté, à raison même de son état moléculaire. Peut-être parviendrait-on à lui en donner davantage en opérant avec des actions plus lentes. La malachite ainsi formée n'éprouve aucun changement à l'air.

Pendant la transformation du carbonate bibasique de cuivre (malachite) en double carbonate, il se manifeste un phénomène que le temps n'a pas permis d'analyser, et que l'on doit indiquer, à raison de l'effet remarquable qu'il produit et de l'intérêt qu'il peut avoir pour la chimie : pendant la formation du double carbonate, on voit surgir de l'intérieur du calcaire des traînées de carbonate de chaux, ayant un grain cristallin, d'un beau blanc mat. Ces

traînées, de 1 à 2 centimètres de longueur, sont contournées, se terminent en pointes, et semblent avoir été produites par le passage du nitrate de chaux dissout résultant de la réaction du nitrate de cuivre sur le bicarbonate de soude ambiant : la dissolution de nitrate de chaux renfermée dans les pores du calcaire s'en échapperait donc peu à peu par des ouvertures capillaires situées à la surface ; en réagissant sur le bicarbonate, il en résulterait des traînées tuberculeuses de carbonate de chaux.

Il est indispensable de prendre certaines précautions pour enlever de la surface du calcaire les produits secondaires qui se forment quelquefois, lesquels masqueraient en partie ou en totalité la malachite. Lorsque le calcaire a séjourné longtemps dans la solution d'azotate de cuivre, il est pénétré d'azotate de chaux, résultant de la réaction de l'azotate de cuivre sur le carbonate de chaux ; il faut alors l'enlever par un lavage prolongé et continu : sans cette précaution, il se transformerait en carbonate de chaux en sortant du calcaire, aussitôt qu'il serait en contact avec le bicarbonate alcalin, et ce carbonate se déposerait avec adhérence, soit sur la surface de la malachite, soit entre les tubercules qui la constituent. De même, quand la malachite est formée, il faut enlever, par des lavages, le bicarbonate alcalin absorbé, lequel donnerait naissance à des efflorescences après l'évaporation de l'eau qui le tenait en solution.

Il est nécessaire, en outre, que l'azotate de cuivre ne renferme pas de sulfate de cuivre, qui se changerait au contact du calcaire en sulfate basique de cuivre et en sulfate de chaux, lesquels cristalliseraient en même temps que le sous-azotate de cuivre. A la vérité, le sulfate de chaux, au contact du bicarbonate alcalin, se transformerait en sulfate de soude et en carbonate de chaux qui cristalliserait dans le système rhomboïdal, comme on le verra plus loin, ou dans le système prismatique rectangulaire ; on aurait alors une multitude de petites facettes blanches, brillantes, qui nuiraient à l'aspect de la malachite ; dans ce cas, il faudrait appliquer sur la surface un vernis, afin de donner à la malachite une teinte uniforme. On peut, du reste, enlever le calcaire en remettant le tout dans une solution d'azotate de cuivre, aussi pure que possible, qui décomposerait le carbonate en azotate de chaux et en sous-azotate de cuivre. On voit par là le parti que l'on peut tirer des décompositions et transformations successives pour former des composés en vertu d'actions lentes.

La malachite obtenue par le procédé que nous venons de décrire

est terne quand le calcaire sur lequel elle est déposée est parfaitement sec : pour lui donner de l'éclat, ne pouvant la polir à la manière de la malachite naturelle, attendu qu'elle n'a pas la dureté de cette dernière, il faut appliquer sur la surface un vernis à la gomme laque, puis polir légèrement et successivement avec la ponce et le tripoli, ou mieux encore avec le tampon.

La malachite ainsi préparée a une belle teinte vert foncé semblable à celle de la malachite naturelle, et présente çà et là des différences dans la nuance. A la vérité elle est privée de ces belles zones concentriques ondulées de teintes vertes variables qui donnent tant de prix à ce minéral ; mais il peut se faire que l'on parvienne à les obtenir en opérant avec de l'albâtre calcaire à couches concentriques et différemment nuancées.

Nous ferons remarquer enfin que, si le calcaire est ferrugineux, alumineux ou siliceux, pendant la réaction de l'azotate de cuivre, le fer, l'alumine et la silice, ne contribuant en rien à cette réaction, sont séparés du carbonate de chaux qui est décomposé et sont enlevés par le lavage, en sorte que leur place est marquée par de petites cavités plus ou moins profondes. Nous ne devons pas oublier non plus de rappeler qu'il sort souvent de l'intérieur du calcaire, quand il n'a pas été suffisamment lavé, du nitrate de chaux non décomposé par le bicarbonate de soude et qui cristallise sur la surface (Becquerel).

Cuivre sous-sulfaté (brochantite). Ce minéral peut être reproduit avec la plus grande facilité et avec l'aspect propre aux échantillons naturels ; il suffit pour cela de plonger, pendant plusieurs mois, un morceau de calcaire poreux dans une solution saturée de sulfate de cuivre. La double décomposition s'opère peu à peu, et il se dépose sur la surface du calcaire de petits tubercules cristallins de couleur vert clair et un grand nombre de cristaux de sulfate de chaux ; la présence de ces derniers ne contribue pas peu à leur donner de la ressemblance avec le même produit minéral, qui se forme probablement dans la même circonstance.

En combinant la formule du sulfate de cuivre, CuO, SO^3, avec celle du carbonate de chaux, CaO, CO^2, on peut obtenir un des composés suivants, en faisant abstraction des équivalents d'eau :

$$3CuO, SO^3.$$
$$4CuO, SO^3.$$
$$5CuO, SO^3.$$

La présence de la chaux sulfatée ne nous ayant pas permis de faire l'analyse, nous ne pouvons savoir à laquelle de ces combinaisons appartient celle que l'on a obtenue.

On transforme également le cuivre sous-sulfaté en cuivre carbonaté bibasique (malachite), en le mettant en contact pendant plusieurs jours avec une solution de bicarbonate de soude; mais comme le cuivre sous-sulfaté est accompagné de cristaux de chaux sulfatée, ces derniers se changent en chaux carbonatée dans le bain alcalin, de sorte qu'il faut une nouvelle immersion dans une solution d'azotate de cuivre pour décomposer la chaux carbonatée (Becquerel).

Effets chimiques résultant de la réaction des solutions alcalines sur la chaux sulfatée (CaO, SO^3). *Spath calcaire et arragonite* (CaO, CO^2). Pour obtenir la chaux carbonatée (CaO, CO^2) cristallisée en rhomboèdres de la forme primitive, il faut faire réagir lentement une solution de bicarbonate de soude à faible degré (2° aréométriques) sur des lames de chaux sulfatée (gypse de Montmartre). Des lames plus ou moins épaisses de gypse se détachent et sont transformées en petites masses faiblement agrégées de rhomboèdres primitifs; mais rien n'est plus simple que de passer du système rhomboïdal au système prismatique rectangulaire, auquel appartient l'arragonite; il suffit de changer la densité de la solution. M. G. Rose avait déjà annoncé qu'en maintenant à une température élevée une dissolution de bicarbonate de chaux, il se déposait des cristaux d'arragonite; une différence de température détermine donc le carbonate de chaux à cristalliser dans l'un ou l'autre système : le même effet se produit au contact du gypse et de la solution de bicarbonate de soude, quand celle-ci marque au moins 5° à l'aréomètre. Dans l'espace d'un mois ou deux, une lame de gypse de 3 ou 4 millimètres d'épaisseur est transformée en masse faiblement agrégée de cristaux d'arragonite, dont quelques-uns ont environ un quart de millimètre de côté. Ces cristaux paraissent être formés de la réunion de plusieurs autres représentant la forme primitive avec des modifications, c'est-à-dire que chacun d'eux offre la forme de cristaux en prismes à six pans, surmontés d'un biseau avec plusieurs faces additionnelles.

La formule du bicarbonate combinée avec celle du sulfate de chaux conduit au surplus à la formule CaO, CO^2.

$CaO, SO^3 + NaO, 2CO^2 = NaO\,SO^3 + CaO, CO^2 + CO^2$. Or, CO^2 se dégageant, il reste les composés représentés par les deux premiers

termes du second membre de l'équation, c'est-à-dire du sulfate de soude et du carbonate de chaux.

Il n'est pas étonnant, d'après ce qui précède, que l'arragonite se trouve dans les terrains gypseux salifères de l'Espagne, des Landes, des Pyrénées, de Salsbourg, de Sicile, etc., terrains dans lesquels ont pu se rencontrer quelques-unes des conditions qui président à sa formation.

En substituant à la solution de bicarbonate de soude une solution de potasse marquant 10° environ, et laissant le flacon ouvert, la réaction s'opère lentement par l'intermédiaire du carbonate qui se forme peu à peu aux dépens du gaz acide carbonique enlevé à l'air; tout le sulfate de chaux est décomposé, et transformé en chaux carbonatée à l'état cristallin et d'un beau blanc mat. Des lames de gypse de 5 à 6 millimètres d'épaisseur éprouvent ce changement dans l'espace de quelques mois (Becquerel).

Formation de divers composés, Phosphates, arséniates, etc. Étendons maintenant ce mode de formation à celle d'autres substances, afin de montrer la fécondité du principe qui vient d'être exposé.

Si l'on met un morceau de calcaire recouvert de sous-nitrate de cuivre préparé comme il a été dit précédemment, dans une solution saturée de phosphate d'ammoniaque, on ne tarde pas à s'apercevoir que ce sous-sel est décomposé, et qu'il se dépose à la surface du calcaire çà et là une multitude de cristaux incolores, formant des houppes radiées, tandis que la couleur verte du sous-nitrate devient bleuâtre. Si l'on examine la nature des produits, on trouve que les houppes cristallines, soyeuses, sont du phosphate de chaux, et les cristaux bleuâtres, un double phosphate de cuivre et d'ammoniaque. La théorie des effets produits est facile à exposer : le sous-nitrate est soluble dans le phosphate d'ammoniaque, ou du moins s'il ne l'est pas, il y a toujours réaction du sous-nitrate sur le phosphate; il se produit du nitrate d'ammoniaque et du phosphate de cuivre, lequel, étant à l'état naissant, se combine avec le phosphate d'ammoniaque, d'où résulte le double phosphate. Quant à la formation du phosphate de chaux, elle ne peut provenir que de la réaction du nitrate de chaux sur une partie du phosphate d'ammoniaque, laquelle donne lieu à une double décomposition, comme pour le nitrate de cuivre.

Mais, pour donner la théorie atomique de ces phénomènes, il faudrait connaître la composition exacte des produits formés, et

savoir, par exemple, quel est le phosphate de chaux et le phosphate de cuivre produits.

Avec l'arséniate d'ammoniaque, on a des effets analogues, c'est-à-dire qu'il y a formation d'un double arséniate de cuivre et d'ammoniaque qui cristallise en jolis cristaux limpides, de plusieurs millimètres de longueur, appartenant à des prismes obliques à base trièdre, qui deviennent opaques au contact de l'air. Leur surface se recouvre de petits filaments soyeux. En exposant à de nouvelles réactions ce double arséniate, on peut obtenir l'arséniate de chaux cristallisé. Ces exemples suffisent pour montrer le parti que l'on peut tirer du procédé des doubles décompositions pour produire divers procédés analogues à ceux que l'on trouve dans la nature.

Les faits qui viennent d'être exposés mettent bien en évidence le mode d'action des doubles décompositions qui s'opèrent au contact des corps solides, et des dissolutions sur lesquelles ils réagissent très-lentement. Dans ces réactions, quelquefois il arrive qu'il y a simplement échange d'éléments électro-négatifs, une véritable substitution, sans que les corps perdent leur état solide, et comme la nature, du reste, nous en offre un si grand nombre d'exemples ; d'autres fois, et c'est le cas le plus fréquent, il y a changement dans la cristallisation. Il doit se produire des effets de ce genre lorsque des eaux minérales ou des eaux chargées de divers composés métalliques coulent sur des terrains calcaires ou sur des roches qu'elles attaquent faiblement, effets qui servent à nous révéler le mode d'action des forces en vertu desquelles s'opèrent ces pseudomorphoses, ces transformations si fréquentes d'un composé en un autre, sans que la forme soit changée (Becquerel).

CHAPITRE V.

Actions lentes dans le sein de la terre.

Conductibilité électrique terrestre. L'existence des courants électriques dans divers terrains, se rattache à une question fondamentale, à celle qui est relative à la conductibilité du globe terres-



tre, sans laquelle l'électricité ne pourrait circuler librement. Pour se rendre compte de cette conductibilité, voyons quelles sont les causes qui peuvent la constituer.

Considérons en premier lieu la formation tertiaire. On trouve d'abord les terrains d'alluvion et diluviens composés de graviers, de sables, d'argiles, de marnes, tous très-perméables à l'eau, et pouvant servir par conséquent, par son intermédiaire, à transmettre à de grandes distances des courants électriques dus à une cause quelconque. Au-dessous se montrent les calcaires d'eau douce et marine qui, lorsqu'ils sont parfaitement compactes, sans fissures, ne livrent point passage à l'eau, ou du moins très-difficilement, cas assez rare, mais dont les parties inférieures, séparées par des sables siliceux ou des marnes argileuses, sont conductrices de l'électricité en raison de l'eau qui les imprègne. Au-dessous se rencontrent des lits de gypse, séparés encore par des marnes plus ou moins humides, pouvant servir également à transmettre les courants électriques à de très-grandes distances. Au-dessous, enfin, se trouve cette argile plastique pénétrée d'humidité, formant souvent des dépôts épais, et pouvant contribuer également au transport de l'électricité.

Dans les terrains secondaires, chacune de leurs divisions nous présente des calcaires avec leurs argiles, leurs sables ou leurs grès, pouvant également servir à la transmission des courants électriques.

Dans les terrains intermédiaires, il existe une série de couches alternatives de houille, de schiste, de grès, de roches de diverse nature, quelquefois séparées par de l'argile, et présentant par conséquent çà et là des parties plus ou moins perméables à l'eau.

Dans les terrains primitifs, d'après la nature des roches qui les composent, l'eau n'y peut pénétrer que par les fentes ou fissures résultant des dislocations qui ont eu lieu lors des soulèvements et des tremblements de terre, ou bien en vertu de décompositions successives dues à l'action de l'eau, de l'air et d'autres agents chimiques.

Quant aux filons, ce sont, comme on le sait, des fentes d'une grande étendue, faites, pour la plupart, dans les temps anciens, et remplies postérieurement par des substances métalliques et des composés pierreux appelés *gangues*. Ces remplissages ont été effectués, soit par voie ignée ou de volatilisation, soit par voie aqueuse ou de dépôts venus de la surface de la terre. Ces filons livrent presque toujours passage à de l'eau renfermant différents

sels ou composés provenant de sa réaction sur les substances qu'elle rencontre, laquelle gêne souvent les exploitants.

On voit donc, d'après cela, que l'eau se trouve en plus ou moins grande quantité dans les diverses formations de la croûte superficielle de notre globe, et principalement dans les parties composées de sables, d'argiles, de roches poreuses, de roches fendillées ou en décomposition, de roches enfin perméables à l'eau, en vertu d'actions capillaires. Comme ces terrains s'étendent souvent à de très-grandes distances, s'il existe dans la terre de l'électricité ayant une tension suffisante, ils peuvent servir à la transporter au loin, et même jusqu'aux substances métalliques qui remplissent les filons, et dont la plupart sont conductrices de l'électricité.

Cela posé, voyons quelles sont les expériences qui ont été faites pour déterminer le pouvoir conducteur de la terre.

M. Steinheil, qui avait établi, en 1838, une ligne télégraphique entre l'observatoire de Munich et les bâtiments de l'Académie des sciences de cette ville, avait déjà reconnu que la moitié de son circuit télégraphique pouvait être remplacée par la terre. Il chercha même à déterminer la loi suivant laquelle un courant se disperse en traversant la terre, ou des eaux d'une grande étendue.

En 1842 et 1843, MM. Jacobi, à Saint-Pétersbourg, et Bain, à Londres, puis ensuite MM. Wheastone et Cook firent également des expériences pour mettre en évidence la bonne conductibilité du sol.

M. Matteucci, en 1844, se livra à une suite de recherches pour déterminer la conductibilité de la terre, desquelles il est résulté que la résistance d'un circuit formé d'un fil métallique et d'une couche de terre restait sensiblement la même, en faisant varier la longueur de cette couche depuis quelques centaines de mètres jusqu'à plusieurs kilomètres. Ce physicien en tira la conséquence qu'il fallait désormais employer la terre pour former la moitié du circuit des appareils télégraphiques.

M. Breguet, en 1845, démontra sur la ligne télégraphique de Paris à Rouen, dont l'étendue est de 137 kilomètres, que la résistance de la terre était très-petite, et même négligeable, comparativement à celle d'un conducteur métallique d'une égale longueur.

M. Matteucci reprit alors la question dans le but d'obtenir des résultats qui pussent donner les lois de la conductibilité de la terre ; il opéra à cet effet sur un circuit métallique d'une longueur plus ou

moins grande et dont l'isolement était toujours aussi parfait que possible. Son fil métallique avait $1^{mill.},5$ de diamètre, et était recouvert d'une couche épaisse de gutta-percha. Sa longueur était de 8 kil. Une des extrémités était suspendue dans l'air, et l'autre communiquait avec un multiplicateur très-sensible. Il se servait d'une pile composée de 8 couples Bunsen et d'une lame de cuivre plongée dans l'eau de mer ou celle d'un puits. Dans les temps ordinaires, l'aiguille du multiplicateur n'était pas déviée; il n'en était plus de même après la pluie et le contact prolongé du fil avec l'herbe humide.

En déterminant approximativement le pouvoir conducteur des différentes matières qui composent la couche superficielle de la terre, et ayant un volume limité, ou bien constituant des couches de terrains, d'après la méthode connue (voir tome Ier, page 78), il a obtenu les résultats dont nous rapporterons les principaux :

1° L'intensité du courant circulant dans une couche de terre qui fait partie du sol est en général plus grande que celle que l'on obtient dans la même couche isolée.

2° La différence qui existe entre la couche continue et la même couche isolée augmente à mesure que la longueur devient plus grande; elle diminue, au contraire, à mesure que le pouvoir conducteur est meilleur.

3° En augmentant la surface des électrodes, on diminue beaucoup la résistance d'une couche terrestre en la réduisant depuis la moitié jusqu'au $\frac{1}{30}$, suivant le cas.

4° Les résistances relatives de différentes terres placées dans un canal isolé, ou bien faisant partie de la surface de la terre, entre les limites de grandeur de 0 à 5 mètres, ont donné les résultats suivants :

LONGUEUR.		EAU de source dans un bassin ou une rivière.	ARGILE grasse.	ARGILE légère cultivée. (8 à 10 p. 100 d'eau.)	ARGILE d'alluvion.	SABLE.
Couches placées dans un canal cylindrique de même section que les électrodes.	m 0,10	132	165	de 800 à 1000	....	5000
Couches faisant partie de la surface terrestre.	m 0,05	59	62	170	255	1525
	0,10	90	76	244	355	2070
	0,50	94	114	250	400	2660
	1,40	112	122	300	450	2785
	4,50	112	146	327	533	2960

5° Avec des épaisseurs plus grandes, les effets sont différents: la résistance reste à peu près constante depuis 10 mètres jusqu'à 100, 200 et même 8 kilomètres; elle va ensuite en diminuant jusqu'à 20 et même 77 kilomètres d'une quantité qui, quoique très-petite, est cependant parfaitement distincte, et en rapport avec l'allongement de la couche.

6° La résistance d'une couche de terre de 77 kilomètres interposée entre de grandes électrodes plongées dans l'eau des puits qui terminent le fil isolé, n'est pas plus grande que celle d'une couche de 0m,50 de la même eau contenue dans un récipient isolé et ayant la section des électrodes.

Il résulte donc de ces recherches et des différents résultats obtenus lors de la transmission des signaux sur les lignes télégraphiques, que les lois de la conductibilité données pour un conducteur cylindrique isolé, tome Ier, pages 78 et suivantes, ne peuvent pas s'appliquer à une couche de terre; les lois même de la propagation des courants dans des corps conducteurs de dimensions quelconques, et indiquées par MM. Kirckoff, Smaasen, L. Ridolfi, ne rendent pas compte des résultats obtenus par ce motif que le sol ne peut être considéré comme un conducteur homogène.

En résumé, on doit considérer les couches terrestres superficielles comme conduisant l'électricité à la manière des conducteurs ordinaires, et comme devant cette propriété à l'eau qui est infiltrée entre les parties constituantes des différents terrains. Mais, par cela

même que les couches sont inégalement humides, elles sont inégalement conductrices, et la conductibilité s'opère entre deux électrodes placées dans le sol à une certaine distance l'une de l'autre comme elle s'opérerait dans un liquide inégalement distribué autour de ces électrodes. Il résulte de cette conclusion que l'électricité circulant de tous côtés pour franchir la distance entre les deux électrodes, une couche de terre d'une certaine épaisseur peut être regardée comme un conducteur d'une section indéfinie, et dès lors la résistance est toujours fort petite par rapport à celle des conducteurs métalliques dont nous faisons usage.

Causes qui produisent les courants terrestres. Influence de la nature et de la température des terrains. La plupart des composés solides qui constituent la croûte superficielle de notre globe étant des corps oxydés, mauvais conducteurs de l'électricité, ils ne peuvent concourir à la production des courants électriques qu'en raison de la plus ou moins grande quantité d'eau qui les humecte. Mais il n'en est pas de même des substances métalliques qui remplissent les filons et veinules que l'on trouve dans un certain nombre de localités, et dont la quantité, il faut le dire, est bien minime, comparée à celle des roches qui composent la croûte terrestre. Ces substances métalliques, en outre, ne forment que très-rarement des conducteurs très-étendus, par la raison qu'elles sont interrompues par des gangues quartzeuses ou autres non conductrices. Néanmoins, partout où ces substances existent, et lorsqu'elles sont en communication avec les sources d'électricité, il en résulte des courants partiels qui ne sauraient affecter aucune direction fixe, si ce n'est cependant dans quelques cas très-restreints. Les filons, veines et veinules, quand ils renferment des substances conductrices, peuvent, à la vérité, établir la communication électrique entre le bain métallique situé sous la croûte solide et les liquides ou autres agents venus de la surface de la terre par des interstices sans nombre se croisant dans toutes sortes de directions, et qui peuvent réagir sur ce bain, en produisant de l'électricité. D'un autre côté, les dissolutions de nature différente, ou n'ayant pas la même température, dégagent aussi de l'électricité dans leur contact mutuel.

Dans l'impossibilité où nous sommes de reconnaître ce qui se passe au contact du bain métallique et de la croûte, nous allons traiter les deux autres questions.

Mais, par cela même que l'on trouve dans la terre des conduc-

teurs liquides et solides, ainsi que des causes qui dégagent de l'électricité, comme nous allons le démontrer, il ne faut pas en conclure qu'il existe des courants électriques circulant à de grandes distances; ces courants ne se manifestent, sauf des cas rares, qu'autant qu'il se trouve des circuits fermés mixtes, dans lesquels se trouve au moins un corps solide conducteur. Toutes les fois que cette condition n'est pas remplie, il n'y a qu'une recomposition tumultueuse d'électricité. Voyons maintenant quelles sont les causes qui peuvent donner lieu à un dégagement d'électricité dans la terre, ainsi que les circonstances qui amènent la production des courants.

Attachons-nous d'abord aux argiles, parce qu'il sera facile ensuite d'étendre à d'autres terrains perméables à l'eau ce que nous allons dire. Supposons une vaste étendue de terrain argileux, humide, dont une partie renferme du sulfate de chaux, et dont l'autre en soit privée; il est bien évident que l'eau qui humectera la première se chargera de sulfate, tandis que l'autre en sera privée. Que résultera-t-il de là? L'eau chargée de sulfate de chaux réagira sur celle qui n'en renferme pas, de manière à lui céder une portion du composé qu'elle tient en dissolution; cette réaction s'opérera, bien entendu, sur toute la surface de contact; pendant cette réaction, il y aura un dégagement d'électricité tel, que l'eau saturée rendra libre de l'électricité positive, et l'eau, qui ne l'est pas, de l'électricité négative. Ces deux électricités se recombineront tumultueusement à la surface de contact, pour former de l'électricité naturelle, sans pour cela qu'il y ait courants électriques. Supposons maintenant que la végétation se soit développée à la partie supérieure de ces argiles; des racines et des radicelles pénétreront dans l'intérieur à de très-grandes profondeurs, comme du reste on en a fréquemment des preuves en examinant ces terrains. Dès l'instant que la végétation aura cessé, les racines se décomposeront et se changeront en matières carbonacées et conductrices de l'électricité. Ces débris de racines seront autant de conducteurs qui détermineront la circulation de l'électricité; mais, comme les racines et radicelles affectent mille directions diverses, il s'ensuit qu'on aura une infinité de petits courants dont la résultante changera de direction d'un point à un autre. Substituons, par la pensée, aux racines décomposées, des pyrites qui se trouvent souvent dans les argiles ou d'autres substances minérales conductrices apportées par les eaux et déposées par elles, telles que du peroxyde de manganèse, etc.: tous ces corps rempliront les mêmes fonctions que les

racines décomposées, et donneront lieu également à une infinité de courants électriques se croisant dans tous les sens et capables de produire des effets électro-chimiques.

Dans l'état actuel des choses, en dehors des phénomènes d'induction, il est impossible de concevoir des courants électriques terrestres ayant une autre origine que celle que nous venons d'indiquer.

Au lieu d'argile, nous aurions pu prendre toute autre substance, toute autre roche perméable à l'eau; de même qu'au lieu de sulfate de chaux nous aurions pu admettre que l'eau renfermait une des substances dont elle se charge ordinairement en traversant les différents terrains. Maintenant, supposons qu'on substitue aux racines décomposées, aux pyrites ou autres substances conductrices, deux lames de platine parfaitement homogènes et en relation avec un multiplicateur, et que l'une de ces lames soit introduite dans l'argile humectée d'une solution du sulfate de chaux ou d'une autre substance, et l'autre dans l'argile qui ne renferme que de l'eau pure : il est bien évident que la première lame s'emparera de l'électricité positive que dégage le liquide saturé dans sa réaction sur celui qui ne l'est pas, tandis que l'autre lame s'emparera de l'électricité négative. De là, courant électrique, qui manifestera son action sur l'aiguille aimantée tant que les lames de platine ne seront pas polarisées. Les expériences suivantes mettront ces faits en évidence (Becquerel) :

Le sel gemme, à Dieuse, comme dans tous les gisements analogues, se trouve dans les marnes irisées; les bancs de cette substance alternent avec des bancs d'argile renfermant plus ou moins de sel, ainsi qu'une très-petite quantité d'eau plus ou moins saturée de ce sel. Nous nous sommes placés dans une galerie taillée dans un banc de sel gemme ayant environ 4 mètres de hauteur; les parois de cette galerie, ainsi que le toit, sont en sel gemme, et le sol est argileux; quoique l'air soit très-sec, les parois et le sol renferment néanmoins assez d'eau pour conduire les courants électriques.

Le multiplicateur ayant été établi solidement sur une planche posée sur le sol, une lame de platine non polarisée, en communication avec l'un des bouts du fil, fut appliquée sur l'une des faces de la galerie; une autre lame, également en relation avec l'autre bout du fil, fut introduite dans l'argile du sol, à une distance de 55 mètres. L'aiguille aimantée fut chassée vivement de sa position d'équilibre, et alla frapper l'arrêt en se maintenant à 90 degrés.

Le sens de la déviation était tel, que la lame en contact avec le sel gemme prit l'électricité positive, comme il était facile de le concevoir.

Une des lames fut appliquée sur le sol, l'autre placée à une distance de 77 mètres également sur le sol; on versa une petite quantité d'eau saturée de sel sur la partie même où était posée la seconde lame. Le courant, à l'instant où le circuit fut fermé, fut si intense, que l'aiguille fut chassée avec une grande force contre l'arrêt, et continua à être agitée. Sa direction était dans le même sens que précédemment, c'est-à-dire que la lame en contact avec l'argile humectée d'eau saturée avait pris de l'électricité positive. L'expérience fut répétée avec le même succès en plaçant les lames à une distance de 150 et même 200 mètres. On ne doute pas qu'à des distances beaucoup plus considérables les résultats n'eussent été les mêmes.

Une autre fois, chaque lame fut tenue entre les doigts légèrement humectés d'eau, par une personne placée précisément à l'endroit même où se trouvait cette lame dans l'expérience précédente. Les résultats furent semblables, à l'intensité près. Dans ce cas, les corps des deux observateurs servaient de conducteurs à l'électricité dégagée dans la réaction de la dissolution saturée sur celle qui ne l'était pas. Or, comme le corps humain est mauvais conducteur, il fallait dans cette circonstance que la tension de l'électricité fût assez forte pour vaincre la résistance qu'il lui présentait.

Les lames furent placées ensuite de telle manière que les résultats devaient être encore plus frappants que dans les expériences précédentes. L'une d'elles fut placée sur le sel gemme, l'autre à 130 mètres de distance dans le sol en dehors de la mine, le fil conducteur traversant le puits. De cette manière, la première lame se trouvait en contact avec de l'eau saturée de sel, tandis que l'autre était en contact avec de l'eau qui n'en renfermait pas sensiblement; l'aiguille fut encore chassée avec violence dans un sens annonçant que les effets électriques produits étaient dus à la réaction de la dissolution saturée sur l'eau qui humectait la terre végétale à la surface du sol; cette réaction s'opérait de proche en proche au moyen de l'eau, humectant les argiles et les bancs de sel gemme intermédiaires. Tout le terrain entre le sol et le grand banc de sel gemme est composé, comme on l'a déjà dit, de couches alternatives de bancs de sel gemme et d'argile. Cette expérience et les précédentes démontrent donc, de la manière la plus évidente, que

les effets électriques obtenus provenaient d'une réaction chimique dont la nature était bien déterminée, et pouvaient être transmises à de grandes distances. Mais, sans l'emploi de lames de platine pour former un circuit fermé, il n'y aurait pas eu de courants électriques, à moins qu'il ne se fût trouvé dans les argiles des corps conducteurs de l'électricité semblables à ceux qui ont déjà été mentionnés. Les faits observés dans cette série d'expériences confirment complétement nos vues théoriques sur l'existence de courants électriques terrestres dus à la réaction l'un sur l'autre de deux liquides n'ayant pas la même composition.

Les masses de sel gemme en contact avec les couches d'argile humectées d'eau, ayant une vaste étendue, et étant de bons conducteurs, du moins superficiellement les premières, il n'est pas étonnant que ces masses et ces couches, en réagissant les unes sur les autres, fournissent aux deux lames de platine une quantité considérable d'électricité. Le courant qui en résulte même a assez d'intensité pour opérer des décompositions électro-chimiques : en effet, deux lames de platine furent placées à une distance d'environ 80 mètres, l'une dans le sol de la galerie, l'autre appliquée avec pression sur l'une des parois latérales. A chacune d'elles était fixé un fil de platine, auquel était attaché un fil de cuivre terminé par un autre fil de platine. Ces précautions avaient été prises pour que l'eau salée qui humectait la lame n'attaquât pas le fil de cuivre ; on avait eu égard à cette même préaution dans les expériences précédentes. Les deux extrémités libres des deux fils de platine furent placées sur une bande de papier préparé avec l'amidon, et humecté d'une solution d'iodure de potassium ; la présence de l'iode ne tarda pas à se faire remarquer autour du fil formant le pôle positif. La tension de l'électricité était donc suffisante pour opérer une décomposition chimique.

Les expériences faites dans les salines de Dieuze ont été répétées sur la mer de glace de Montanvert, au-dessus de la vallée de Chamouny, en suivant exactement les mêmes indications et avec le même multiplicateur et les lames et les fils qui avaient déjà servi. L'une des lames de platine fut appliquée avec adhérence sur un bloc de glace, l'autre introduite dans la terre à environ 50 mètres de distance. La température de la terre où se trouvait la lame était alors de 11°. L'aiguille aimantée fut chassée par la première projection à 40°, et se fixa à 12. Dans une seconde expérience, le résultat fut sensiblement le même. Le sens de la déviation indi-

quait que la lame placée sur le bloc de glace avait pris l'électricité négative. En tenant entre les doigts, comme dans la saline de Dieuze, la lame de platine qui avait été introduite dans la terre, l'aiguille aimantée fut déviée dans le même sens, mais pas autant qu'avant, la déviation par première projection n'étant que de 20°. Il fallait, pour que cet effet fût produit, que la tension de l'électricité fût assez considérable, vu la mauvaise conductibilité du corps humain. Le sens du courant indiquait que les effets électriques pouvaient provenir de la réaction de l'eau froide sur l'eau chaude; car, dans ce cas-là, la lame froide prend au liquide l'électricité négative, résultat inverse de celui qui a lieu quand les deux lames sont en contact; il pouvait se faire aussi qu'il y eût des effets composés qui provinssent de la réaction des liquides différents humectant les terrains et se trouvant dans le circuit dont les lames de platine faisaient partie. Pour s'en assurer, on a opéré comme il suit :

La lame qui était placée en terre dans l'expérience précédente fut mise en contact avec un second bloc de glace, situé à une distance d'environ 60 mètres du premier. La déviation eut lieu encore dans le même sens. Les deux lames étaient évidemment à la même température; par conséquent, les effets électriques devaient provenir, dans ce cas, d'une réaction chimique, et non d'une action calorifique. Nous ferons observer que les courants obtenus sur les glaciers n'avaient qu'une faible intensité, comparés à ceux obtenus à Dieuze, par la raison que la glace, étant mauvais conducteur, ne pouvait transmettre qu'une faible portion de l'électricité dégagée dans la réaction des terrains inférieurs. Il est probable que si le soleil qui brillait alors n'eût pas fait fondre une petite quantité de glace à la surface des blocs, ceux-ci auraient été privés sensiblement du pouvoir conducteur.

Les expériences furent répétées dans une localité où les différences de température étaient beaucoup plus grandes. Nous choisîmes l'établissement des bains d'Aix en Savoie, où la température de certaines sources s'élève jusqu'à 50°.

Après avoir fait les mêmes dispositions que précédemment, une des lames fut plongée dans l'eau de la source dite eau de soufre, dont la température était d'environ 43°, et l'autre dans l'eau pure coulant à la surface du sol, et dont la température était de 13°. Les distances des deux stations étaient de 4 mètres en hauteur et de 6 mètres en largeur. A l'instant où le circuit fut fermé, l'aiguille frappa fortement l'arrêt à 90°. Le sens de la déviation indiquait que

la lame plongée dans la source sulfureuse chaude prenait l'électricité négative, ce qui indiquait que la résultante des effets électriques produits n'étaient pas en faveur de la réaction de l'eau chaude sur l'eau froide; l'effet fut encore le même en intervertissant les lames afin de se mettre en garde contre les effets des polarisations secondaires.

L'une des lames fut placée dans la source d'alun, dont la température est un peu moins élevée que la précédente; l'autre, dans l'eau d'un ruisseau coulant à la surface, et dont la température était de 13°. L'aiguille aimantée fut encore fortement déviée, puisqu'elle alla frapper l'arrêt placé à 90°. Il est hors de doute que si l'on eût essayé de produire des décompositions chimiques, on eût obtenu les mêmes effets qu'à Dieuze.

Ces séries d'expériences ont été faites dans les circonstances les plus favorables pour montrer quelles sont les causes en vertu desquelles on obtient des courants électriques dans les mines, en se servant, non pas, comme on l'a fait jusqu'ici, de lames en cuivre qui donnent des effets secondaires dus à la réaction chimique du liquide sur le métal, mais bien de lames de platine, dont les surfaces sont très-homogènes.

Si l'on se transporte dans un filon exploité de galène ou de pyrites cuivreuses avec un multiplicateur et des lames de platine fixées à des fils du même métal, et qu'on opère comme on l'a fait précédemment, on pourra prédire à l'avance le sens du courant, quand on connaîtra la nature des eaux qui humectent les parois des galeries et des terrains environnants.

Il est donc prouvé maintenant qu'il n'existe réellement de courants que lorsque deux terrains en contact, d'une nature quelconque, sont humectés, et que l'eau de l'un tient en dissolution des composés qui ne se trouvent pas dans l'autre; il est probable qu'il en est encore de même quand les deux liquides n'ont pas la même température; il faut encore dans ces terrains la présence de substances conductrices, telles que matières carbonacées, pyrites, galène, etc. Si tous ces corps ne forment pas des conducteurs continus, il y aura autant de courants partiels, et par suite de centres d'action décomposante, qu'il y a de conducteurs séparés. Nous avons encore plusieurs observations à présenter, qui ne sont pas sans quelque importance pour la télégraphie électrique.

L'existence de courants terrestres peut être constatée dans une foule de localités où l'on ne soupçonne pas des différences notables

dans la nature des terrains, et cela uniquement par suite des eaux qui les humectent. Il suffit, pour le prouver, de placer dans un terrain quelconque, à la distance de quelques mètres, deux lames de platine dépolarisées, en relation avec un multiplicateur; la déviation de l'aiguille aimantée indiquera presque toujours une différence de composition dans les portions de terrain qui paraissent identiques.

En substituant à la lame de platine qui prend au terrain l'électricité négative une lame de zinc, alors le courant résultant de l'action de ce dernier s'ajoute à celui fourni par la terre, et l'effet électro-chimique devient très-manifeste. On conçoit, d'après cela, que lorsqu'on transmet un courant à travers la terre, au moyen de deux lames de métal, ce courant puisse s'ajouter ou aller en sens inverse du courant local; son intensité se trouve ainsi augmentée ou diminuée. C'est une considération à laquelle on ne saurait se dispenser d'avoir égard quand on veut obtenir un maximum d'effet.

Existe-t-il ou non des courants électriques ayant une autre origine que celle que nous avons indiquée, et qui circuleraient de l'est à l'ouest dans la croûte du globe, ainsi qu'Ampère l'a imaginé pour expliquer les phénomènes magnétiques terrestres? Il est bien difficile de répondre à cette question; tout ce que l'on peut dire, c'est que les courants électro-chimiques, souvent très-énergiques, dont nous venons de parler, étant dirigés dans tous les sens, ne peuvent contribuer en rien à la production du magnétisme terrestre. On a bien avancé que ces courants pouvaient avoir une origine calorifique. On sait, en effet, que la moindre différence de température entre les points de jonction de deux lames ou de deux barreaux de métal différent, formant un circuit fermé, suffit pour troubler l'équilibre des forces électriques et produire des courants thermo-électriques. On sait aussi que ces mêmes effets se montrent dans de simples barreaux de bismuth, d'antimoine ou de zinc, c'est-à-dire dans des barreaux de métal cristallisant par refroidissement. En général, la condition première, pour qu'il y ait production de semblables courants, est que les circuits soient continus et composés de substances conductrices telles que les métaux, l'anthracite et quelques substances minérales; c'est ce qui a rarement lieu dans la terre, puisqu'elles sont souvent interrompues par des corps mauvais conducteurs. Les mêmes difficultés se présentent relativement à la production de courants dus à la différence de température existant entre le noyau central de la terre et la croûte solide qui le recouvre,

et dont la température va successivement en s'affaiblissant jusqu'à une certaine distance de la surface.

Ainsi, les conditions nécessaires à la production des courants thermo-électriques n'étant pas remplies, il est bien difficile d'attribuer une origine calorifique à l'existence des courants terrestres. Mais puisque la croûte du globe est conductrice, ainsi qu'on l'a prouvé, il est possible que des courants par induction puissent s'établir dans des directions déterminées, soit par la polarité magnétique de la matière du globe, soit par l'action du soleil, soit par des causes qui ne nous sont pas encore connues. Du reste, nous reviendrons sur cette question en traitant du magnétisme terrestre dans le troisième volume.

Un grand nombre d'expériences ont été faites dans le but de constater l'existence de courants électriques terrestres ainsi que leur direction. La question change ici de face. Ce ne sont plus des vues théoriques, de simples hypothèses qu'il s'agit d'examiner, mais bien des faits dont il faut apprécier la valeur, afin de montrer jusqu'à quel point les conséquences qu'on en a tirées sont fondées. L'erreur où l'on est tombé en se livrant à des investigations de ce genre provient, il faut le dire, en grande partie des traces que la théorie du contact a laissées dans la science.

Entrons dans quelques détails sur les observations qui ont été faites relativement aux courants électriques terrestres.

Parmi les substances qui se trouvent ordinairement dans les filons et qui, par leurs propriétés conductrices, ont fixé particulièrement l'attention des expérimentateurs, nous citerons les pyrites de fer, les pyrites cuivreuses, les pyrites arsenicales, le peroxyde de manganèse, le fer magnétique, le cobalt arsenical, la galène, l'argent, le cuivre et l'or métallique, etc., etc.

Il est bien certain que, lorsque deux de ces substances, prises au hasard, sont en contact et mouillées par un liquide capable d'attaquer l'une d'elles, il y a production d'un courant électrique. Dans cette circonstance, le contact ne sert qu'à établir le circuit; mais la cause du dégagement de l'électricité réside dans la réaction chimique du liquide sur le corps solide. C'est ce dont M. Fox ne s'est pas préoccupé dans les expériences qu'il a faites dans les filons de Cornouailles. On a commencé par rechercher la nature des courants électriques produits par le contact de deux substances précédemment dénommées et plongeant dans divers liquides, sans se préoccuper des effets électriques résultant du contact avec ces mêmes

liquides des lames métalliques faisant partie des appareils employés. De ces expériences on a tiré les conséquences suivantes : les différents minerais qui sont associés ordinairement dans les mêmes filons s'accordent sous ce rapport, que leur action voltaïque réciproque est généralement très-petite, et que, s'il en était autrement, les apparences de décomposition, dans la même localité, seraient beaucoup plus marquées et plus générales qu'elles ne le sont en réalité. Or aucune de ces conséquences ne saurait être admise, par la raison qu'on n'a fait attention seulement qu'au simple contact, qui est incapable par lui-même de dégager de l'électricité, et nullement à l'influence du liquide actif sur l'une des substances en présence. En omettant cette condition indispensable, on entache d'erreur toutes les conséquences que l'on a tirées des faits observés.

L'appareil employé en premier lieu pour étudier les propriétés électro-magnétiques du filon métallifère de Cornouailles, se composait de petites plaques de cuivre fixées au moyen de clous de fer sur les parois des galeries ouvertes dans les filons, ou pressées fortement sur ces mêmes parois, au moyen d'étais en bois; ces plaques, mises en communication avec les deux extrémités du fil d'un multiplicateur, ont été placées dans une infinité de positions, et chaque fois on a tenu note de la direction et de l'intensité du courant. On a observé les faits suivants : l'intensité du courant varie suivant les localités; tantôt la déviation de l'aiguille aimantée est faible, tantôt elle est très-considérable; en général, elle est d'autant plus grande que le filon renferme une plus grande quantité de cuivre, et peut-être même en raison de la profondeur des stations. L'action est nulle ou à peine sensible, selon qu'il y a absence ou peu de substances métalliques. Il n'y a aucune action lorsqu'il n'existe qu'une distance de quelques mètres entre les plaques dans une direction horizontale, et qu'il se trouve entre elles une grande quantité de cuivre non interrompue par des substances non conductrices; mais s'il existe, par hasard, dans le filon, du quartz ou de l'argile, l'action est ordinairement bien marquée; il en est encore de même quand les deux plaques sont placées à diverses profondeurs dans la même veine ou dans des veines différentes. Les courants sont dirigés tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. En comparant les filons ou veines parallèles, on a cru remarquer que l'électricité positive se dirigeait du nord au sud, quoique le contraire ait lieu dans quelques cas.

Dans les veines dirigées vers le nord, l'est est ordinairement

positif, et l'ouest négatif. Enfin, en comparant l'état des filons à différentes profondeurs, on a cru reconnaître que les stations inférieures paraissaient négatives relativement à celles d'en haut, sans cependant que cela soit une règle générale, puisque le contraire a lieu quand une veine transversale de quartz ou d'argile est interposée entre les plaques. On voit par là qu'il n'y a aucune régularité dans la marche des phénomènes observés. Dans une autre série d'expériences faites après la précédente, en employant les mêmes moyens d'expérimentation, M. Fox a obtenu des résultats à peu près semblables. Il a reconnu seulement, en outre, que dans les filons qui ne produisent que de l'étain, et dont plusieurs sont en contact avec le cuivre, on n'aperçoit aucune trace de courant, si ce n'est dans les cas où l'espace intermédiaire est rempli d'un riche minerai de cuivre; de plus, la présence de l'électricité est plus marquée quand la veine renferme des pyrites cuivreuses, du cuivre vitreux, du cuivre noir, de la galène et de la blende, et elle est inappréciable lorsqu'il n'existe pas de parties métalliques; enfin, que des veines renfermant des pyrites cuivreuses, du cuivre gris et de la galène, d'autres du carbonate, du phosphate de plomb et du cuivre gris, n'indiquent aucune trace d'électricité.

Parmi tous ces faits, il y en a quelques-uns qui peuvent être exacts, et d'autres sur l'origine desquels on s'est mépris, sans aucun doute; en effet, comment a-t-on agi pour constater l'existence, des courants? On a pris deux lames de cuivre dans un état quelconque, et, après les avoir appliquées sur les parois des galeries de mine, on les a mises en relation avec un multiplicateur. Or deux lames de cuivre produisent toujours un courant électrique dans leur contact avec l'eau toutes les fois que leurs surfaces ne sont pas parfaitement identiques. Cette identité n'ayant lieu que très-rarement, l'effet électrique est d'autant plus marqué que l'eau renferme plus de sels en dissolution, pouvant réagir chimiquement sur les corps étrangers adhérant aux surfaces et même sur le métal. Il en est encore de même en substituant aux lames de cuivre deux lames de platine dont les surfaces ne sont pas identiquement les mêmes.

Dans les expériences faites dans les mines de Cornouailles, les effets secondaires dont nous venons d'indiquer la cause n'ont pas été distingués des effets directs. On conçoit effectivement que l'eau plus ou moins chargée de diverses substances adhérant aux parois des galeries sur lesquelles on plaçait les plaques de cuivre, a dû

réagir plus ou moins énergiquement, suivant la nature des sels renfermés dans l'eau, sur le cuivre et les clous de fer qui servaient à les fixer; d'où sont résultés par conséquent des courants électriques souvent énergiques, qui ont dû masquer les courants que l'on voulait observer. Mais, en supposant même que l'on eût opéré avec des électrodes en platine, les différences dans la composition des terrains et dans la nature des dissolutions qui les humectent, ainsi qu'on l'a vu pages 173 et suivantes, suffisent pour rendre compte des effets électriques observés qui ne sont soumis à aucune direction fixe. Les mêmes effets peuvent expliquer les résultats des recherches entreprises par M. Magrini dans le but de prouver l'existence de la force électro-motrice tellurique.

Phénomènes de décomposition et recomposition terrestres, qui peuvent être rapportés à des effets électro-chimiques. Il existe donc dans la terre une énorme quantité d'électricité libre à chaque instant par suite de réactions chimiques, laquelle est capable, comme on l'a vu précédemment, de produire des effets chimiques toutes les fois qu'elle rencontre sur sa route des corps conducteurs dont la présence est indispensable pour déterminer la production de courants électriques.

Pour montrer que quelques-uns des phénomènes de décomposition et recomposition terrestres ont une origine électrique, il faut reproduire ces mêmes phénomènes au moyen de l'électricité. Cette marche est la plus rationnelle à suivre pour arriver à la vérité.

En partant de ce principe, que partout où il y a action chimique, quelque faible qu'elle soit, il y a dégagement d'électricité donnant lieu à des courants électriques, si cette source est en rapport avec des corps conducteurs, lesquels produisent des décompositions et recompositions continuelles, on concevra facilement combien d'effets de ce genre ont lieu dans la nature.

On sait qu'il s'est opéré à diverses époques, et qu'il s'opère encore de nos jours, mais sur une échelle beaucoup moins étendue, à la surface et dans l'intérieur du globe, une foule de changements dus à des causes physiques ou chimiques qui donnent lieu à des effets électriques produisant des actions chimiques dont on ne connaissait pas jadis l'origine.

L'eau et l'air, voilà les grands agents destructeurs, soit qu'on les envisage sous le point de vue physique ou chimique. L'eau est salée ou douce, et doit exercer par conséquent des effets dépendant des substances qu'elle tient en solution. L'eau salée des mers

renferme des chlorures, et particulièrement du chlorure de sodium; celle de certains lacs contient également des chlorures, mais en outre du carbonate de soude et d'autres sels qui produisent des efflorescences dans les grandes chaleurs. Ces eaux, comme en Égypte, réagissant sur les roches contiguës, donnent lieu à une production de carbonate de soude.

Les eaux douces ont nécessairement une action plus bornée : prises à peu de distance de leur source, leur composition est sensiblement la même; mais, à mesure qu'elles s'en écartent, elles sont modifiées; peu à peu, elles laissent déposer les substances qu'elles tenaient en suspension ou en solution, à raison d'une moindre vitesse, de l'évaporation ou d'un abaissement de température; puis elles enlèvent au sol sur lequel elles coulent, de nouveaux principes et des matières organiques qui, s'y décomposant, lui fournissent des composés qui s'y dissolvent. Toutes ces substances, les unes dissoutes, les autres déposées sur les bords ou dans les deltas, en réagissant les unes sur les autres, donnent nécessairement lieu à des effets électriques, sources de nouvelles actions chimiques.

Les composés solubles qu'elles renferment le plus habituellement sont les chlorures alcalins et terreux, qui vont se joindre aux sels que la mer renferme déjà.

L'air agit comme force mécanique et comme force chimique: sec et calme, il est absolument sans action sur les roches; humide, c'est l'inverse. L'eau à l'état de pluie dissout les sels résultant des réactions, et précipite sur la surface de la terre les matières pulvérulentes tenues en suspension dans l'air.

L'air et l'eau, avons-nous déjà dit, renferment les éléments les plus actifs des réactions chimiques terrestres : l'air en fournissant de l'oxygène et de l'acide carbonique; l'eau, de l'oxygène quand elle est décomposée, de l'acide carbonique et les différentes substances qu'elle contient, en même temps qu'elle dissout les composés solubles. A l'état de vapeur, son action est des plus actives, parce qu'elle mouille toutes les surfaces. Le fer, si répandu dans la nature, est l'élément qui reçoit le premier les effets de l'action combinée de l'air et de l'eau, en passant à l'état d'hydrate de peroxyde, il entraîne la décomposition des substances qui le renferment. Les pyrites se changent en sulfate, ou bien perdent leur soufre en prenant de l'oxygène et de l'eau; tout en conservant leurs formes; certaines roches se désagrègent complétement. L'eau, en outre, dissout le sel gemme et le gypse, en laissant à la place qu'ils

occupaient des cavités plus ou moins vastes. Quand elles tiennent en dissolution différentes substances, il en résulte des effets particuliers, comme ceux qui ont été observés par M. Fournet à Pontgibault, dans le filon du Pré, et relatifs à l'action dissolvante des eaux chargées de carbonate alcalin sur le sulfate de baryte.

La décomposition lente et graduelle de certains granits, de basalte, etc., attire depuis longtemps l'attention des géologues. Cette décomposition a lieu surtout aux points de jonction des formations d'époques différentes. La composition de ces roches entre pour beaucoup dans les productions du phénomène, puisque toutes ne la présentent pas au même degré. On trouve, en effet, des localités où la décomposition est peu avancée; d'autres où elle l'est davantage; d'autres enfin où elle est complète, comme en Bourgogne, dont le sol, dans certaines contrées, est recouvert de sable provenant de la décomposition des granits. Dans les basaltes, les phonolithes, la décomposition commence par les pointes, les arêtes, les parties les plus exposées aux influences atmosphériques; elle a été appelée globulaire, à raison de la forme arrondie que prennent de plus en plus les substances qui y sont exposées. Les obsidiennes, ainsi que le fer spathique, éprouvent une décomposition analogue de la surface au centre, mais sans changer de forme. M. Fournet, qui a fait une étude spéciale de ce phénomène sur différentes roches, a suivi les effets de la décomposition depuis la surface jusqu'aux parties intactes; ces effets doivent être pris en considération dans l'examen des actions lentes. Quand les basaltes, les phonolithes, commencent à se décomposer, elles se parsèment d'une multitude de petites taches grises plus ou moins rapprochées et rayonnantes, ayant un aspect terreux. Les masses se divisent alors suivant trois plans rectangulaires conduisant à la forme cuboïde, puis à la forme sphérique quand les angles s'émoussent; immédiatement après, commence l'exfoliation concentrique. Les granits qui présentent une division parallélipipédique ont aussi une tendance à se décomposer sur les arêtes, à la manière des basaltes.

Toutes les roches qui se décomposent ainsi sont celles renfermant du feldspath à base de potasse ou de soude; ce composé, en perdant une portion de son silicate alcalin par l'action des eaux chargées de gaz acide carbonique, entraîne la décomposition des roches elles-mêmes.

Il est un autre ordre de phénomènes qu'on n'a pu reproduire encore, et qui intéresse vivement l'électro-chimie à raison des effets

de transport qui l'accompagnent : nous voulons parler des pétrifications. Les corps organisés, déposés dans les terrains sédimentaires, ne se présentent pas tous dans le même état ; tantôt ils ont été décomposés sans laisser aucune trace de leur existence ; tantôt des dépôts, les ayant entourés de toutes parts, les ont préservés de toute altération, ou bien ont contribué à leur pétrification. Il résulte de là que nous retrouvons souvent ces corps dans l'état où ils étaient lors de leur enfouissement, ou bien ayant subi des changements dus aux substances enveloppantes qui se sont souvent substituées en leurs lieu et place de manière à ne laisser aucune trace de la matière organique.

Pour expliquer ces différents effets, on admet que les corps se sont laissé pénétrer par des eaux tenant en dissolution du carbonate de chaux, de la silice et autres composés, puis, qu'ayant éprouvé une décomposition lente dans la terre, leurs molécules ont été remplacées par des molécules de calcaire, de silice, etc.; quoi qu'il en soit, on n'a pu reproduire ce phénomène que très-imparfaitement en chimie, tandis que l'électrochimie, jusqu'à un certain point, a pu y parvenir.

Tels sont les effets généraux de décomposition qui attirent l'attention des géologues, parce qu'ils frappent tous les yeux ; mais il en est d'autres, pour ainsi dire microscopiques, qui, s'ajoutant peu à peu, finissent par devenir sensibles au bout d'un certain laps de temps, parce qu'on ignorait la cause en vertu de laquelle ils sont produits. Nous allons essayer de prouver que, dans quelques circonstances, cette cause peut être électrique.

Propriété dissolvante de la solution saturée de chlorure de sodium, et de son emploi pour la formation du sulfate, du chloro-sulfate et du chloro-phosphate de plomb. L'électricité n'agit sur un composé qu'autant qu'il est en dissolution aqueuse ou ignée. L'eau salée ordinaire étant le dissolvant le plus répandu dans la nature, soit à la surface, soit dans l'intérieur du globe, il s'agit de montrer quelques-uns des produits que l'on peut former avec ce dissolvant, qui est puissant surtout quand on le prend à son maximum de saturation.

Les sels insolubles qui ont été soumis à l'expérience sont ceux à base de plomb et ayant pour éléments électro-négatifs les acides sulfurique, phosphorique, fluosilicique, oxalique, borique, tartrique, gallique, arsénique et tungstique. Commençons par le sulfate de plomb : 1 litre d'eau saturée de chlorure de sodium, marquant 25° à l'aréomètre de Baumé, dissout environ 0,66g de sulfate de plomb ;

la solution, abandonnée à elle-même, laisse déposer sur les parois du bocal, dans l'espace de quelques jours, de petits cristaux réunis quelquefois en houppes soyeuses : ces cristaux sont insolubles dans l'eau, ainsi que dans la solution de chlorure de sodium. Ils ont pour composition :

$$SO^3Pb,\ 2ChPb,\ HO.$$

Ils appartiennent donc à un chloro-sulfate de plomb. Voici ce qui se passe dans la réaction : le chlore réagit lentement sur le sulfate de plomb, de manière à opérer une double décomposition; il se forme alors du chlorure de plomb et du sulfate de soude, et le chlorure de plomb se combine avec le sulfate dans les proportions indiquées. La combinaison cristallise en houppes soyeuses ou en cristaux dérivant du système prismatique rectangulaire oblique, suivant la quantité de sulfate de plomb qui se trouve dans la solution ; quand la solution est saturée de sulfate, on n'a que des houppes soyeuses. Ces réactions continuent jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb soit entré en combinaison.

Le phosphate de plomb étant soluble dans une solution saturée de chlorure de sodium, mais en beaucoup moindre porportion que le sulfate, produit également un chloro-phosphate de plomb, qui cristallise en lamelles. La formule de ce composé doit être analogue à celle du chloro-sulfate. Le chloro-phosphate de plomb de la nature se présente sous la forme de prismes hexaèdres; M. Wöhler a montré qu'il était composé de chlorure plombique, dans des proportions telles, que ce dernier renferme neuf fois autant de plomb que le chlorure; ainsi, le chloro-phosphate formé est différent du précédent. Les autres chloro-sels de plomb obtenus par le même procédé se présentent sous des formes difficiles à déterminer, à raison de leur petitesse; il faut en excepter cependant le chloro-tartrate, qui est en très-jolis petits cristaux dérivant du système prismatique rectangulaire oblique; sa composition est la même probablement que celle du chloro-sulfate. On voit donc que la propriété dissolvante d'une solution saturée de chlorure de sodium, à l'égard de presque tous les sels insolubles de plomb, sert à former une série de composés cristallisés, tous insolubles.

On peut obtenir également ces composés en électro-chimie : il suffit pour cela de l'appareil simple représenté figure 60, page 62, composé d'un tube fermé par en bas avec de l'argile humide, et dans lequel on met une solution saturée de chlorure de sodium et une

lame de plomb, et d'un bocal rempli d'une solution de sulfate de cuivre ou de phosphate acide de cuivre, dans laquelle plonge une lame de cuivre que l'on met en communication avec la lame de plomb; celle-ci étant attaquée, il en résulte un courant en vertu duquel le sel de cuivre est décomposé; l'oxygène et l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique mis en liberté sur la lame de plomb produisent du sulfate ou du phosphate de plomb, dont la présence dans la solution de chlorure de sodium détermine les réactions précédemment indiquées (Becquerel).

Dans les actions combinées du sulfate du cuivre et d'une solution de chlorure de sodium sur la galène, celle-ci est changée en sulfate de plomb, en même temps qu'il y a formation de sulfure de cuivre.

Phosphate de chaux. Nous avons déjà fait connaître, page 157, ce qui concerne la formation électro-chimique du phosphate de chaux. Nous dirons seulement quelques mots de la formation de ce composé dans la nature. Il existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales, par l'intermédiaire de l'acide carbonique. Pour connaître en vertu de quelle réaction il peut être produit, on a placé dans un flacon d'une capacité d'environ 20 centimètres cubes une solution saturée de phosphate de soude et un morceau de sulfate de chaux anhydre: deux ans après, ce dernier ne présentait qu'une très-légère apparence de décomposition; mais peu à peu il s'est manifesté des points brillants, et, au bout de onze ans, la surface était recouverte de cristaux de phosphate neutre absolument semblables à ceux obtenus par le procédé électro-chimique, sous le rapport de la forme et de la composition. Cette formation est évidemment le résultat d'une double décomposition opérée très-lentement, et qui, n'ayant pas été troublée, a dû être suivie d'une cristallisation. Rien ne s'oppose à ce que, dans la nature, de semblables réactions se produisent, et que le phosphate de chaux, qui est en dissolution dans certaines eaux minérales, n'ait une semblable origine.

D'après le fait que nous venons de rapporter, il est impossible que le phosphate de soude et le sulfate de chaux, dans la terre, en présence de l'eau, ne réagissent pas l'un sur l'autre par voie de double décomposition, de manière à produire du sulfate de soude et du phosphate neutre de chaux qui reste en solution dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique. La double décomposition résulte du faible pouvoir dissolvant exercé par l'eau sur le sulfate de chaux.

L'expérience suivante va mettre en évidence l'influence de l'électricité sur la formation du phosphate de chaux, dans les circon-

stances où nous avons opéré : quand on dissout le phosphate dans un acide et qu'on verse dans la dissolution un excès d'ammoniaque, on obtient du sous-phosphate calcique des os. Rien de semblable n'a lieu en substituant, dans l'appareil décrit page 157, du chlorure ammonique au chlorure calcique, afin de faire arriver, dans la dissolution de phosphate, de l'ammoniaque au lieu de chaux ; car on obtient toujours cristallisé le phosphate neutre. Dans ce cas-ci, comme dans le précédent, outre l'intervention de la chaux et de l'ammoniaque pour saturer l'excès d'acide, le courant réagit encore sur le phosphate acide pour le décomposer électro-chimiquement ; l'acide se rend sur le zinc, et le phosphate sur la lame de platine, où il cristallise.

Il est probable que les phosphates de baryte, de strontiane, de magnésie, d'alumine, de glucine, etc., etc., qui sont solubles, comme le phosphate de chaux, dans un excès d'acide, peuvent être obtenus cristallisés, en suivant le même mode d'expérimentation, pourvu toutefois que l'intensité de l'action électro-chimique soit suffisamment modérée de manière à ce que les molécules puissent se grouper régulièrement, condition sans laquelle il n'y aurait qu'une formation tumultueuse (Becquerel).

Phosphate de fer. Dans les tourbières il se forme journellement du phosphate de fer et des pyrites. Nous allons indiquer quelques exemples de cette formation, en indiquant ensuite comment on peut les obtenir en employant les actions combinées des affinités et de l'électricité.

L'un de nous (Becquerel) se trouvait, à Saint-Yriex (Haute-Vienne), quand on déblayait les terres qui avaient servi à combler un des fossés de la ville, et dans lequel se trouvaient pêle-mêle des ossements d'animaux, des troncs d'arbres, des débris de végétaux et des fragments de gneiss. La plupart des débris de végétaux étaient entièrement recouverts de cristaux microscopiques blanchâtres de fer phosphaté, et de dépôts pulvérulents de la même substance, qui, au contact de l'air, prirent une couleur bleu-indigo. Le bois sur lequel était déposé le fer phosphaté avait servi évidemment de point de départ pour la formation de ce composé ; une cause quelconque avait donc attiré le fer et l'acide phosphorique. Cette simple observation nous mit sur la voie pour reproduire électro-chimiquement le phosphate bleu : dans les réactions chimiques du magma qui composait les terres du fossé, il y a eu dégagement des deux électricités, lesquelles ont dû suivre les corps les meilleurs conducteurs, tels que les substances carbonisées qui ont dû servir à fixer les com-

posés formés. D'un autre côté, quand on abandonne une lame de fer plongée dans le phosphate d'ammoniaque, le fer s'oxyde et décompose le phosphate; l'alcali est mis à nu, et il se forme un perphosphate blanc de fer. Mais si, au lieu d'une lame de fer, on prend un couple voltaïque composé d'une lame de cuivre et d'une lame de fer, on a du perphosphate, et en outre une petite quantité de phosphate bleu, mais seulement dans la partie la plus rapprochée des points de contact du fer et du cuivre. Ce phosphate est en petits cristaux bleus, dont la couleur est masquée par le perphosphate blanc. La formation de ce dernier est due aux actions combinées du phosphate d'ammoniaque, de l'eau et de l'air sur le fer, tandis que celle du phosphate bleu provient évidemment d'une action électrique. Rien n'est plus simple que de donner un plus grand développement à la formation de ce phosphate, et de l'obtenir dégagé du perphosphate qui masque sa couleur :

On prend un tube recourbé en U, rempli inférieurement d'argile humide; dans une des branches on verse une dissolution de phosphate de soude, et dans l'autre une solution de sulfate de cuivre; on met dans celle-ci une lame de cuivre, et dans l'autre une lame de fer, et l'on fait communiquer les deux lames par la partie supérieure. Le fer étant attaqué, il en résulte un courant qui rend le cuivre négatif; le sulfate de cuivre est décomposé, et le cuivre se dépose sur la lame de même métal, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique se transportent dans l'autre branche. L'oxygène oxyde le fer; l'acide sulfurique, en se combinant avec la soude, chasse l'acide phosphorique; il en résulte du sulfate de soude qui reste dissous, et du protophosphate de fer qui se dépose sur la lame de fer, sous la forme de petits tubercules cristallins blanchâtres, lesquels deviennent d'un beau bleu par l'action prolongée de la pile, ou bien en les exposant à l'air. Ils possèdent en outre les propriétés du phosphate bleu naturel. Cette réaction n'a lieu toutefois qu'autant que l'action est lente, circonstance indispensable pour que les molécules prennent un arrangement cristallin; car, si l'on veut accélérer l'action en mettant la lame de fer en communication avec le pôle positif d'une pile d'un certain nombre d'éléments, et la lame de cuivre avec l'autre pôle, on obtient alors le phosphate de fer ordinaire. D'après cela, une condition indispensable à la formation du phosphate bleu est une réaction lente. Il est facile de concevoir comment a pu se former le phosphate bleu de Saint-Yrieix, ainsi que celui des gisements analogues : pour peu que les matières car-

bonacées aient été mises en contact avec le fer ou son protoxyde, il a dû en résulter des couples analogues à celui avec lequel nous avons opéré.

L'expérience suivante servira à montrer l'influence des matières organiques. Nous avons mis une pyrite efflorescente, entourée d'un fil, dans une soucoupe contenant une solution de phosphate de soude, ne la recouvrant qu'en partie; il n'a pas tardé à se former du sulfate de fer qui, en réagissant sur le phosphate de soude, a produit du perphosphate blanc de fer, et dans les parties du fil qui adhéraient à la paroi de la soucoupe, de petits tubercules cristallins de phosphate bleu (Becquerel).

Double phosphate d'ammoniaque et de magnésie. M. Mitscherlich a observé sur un calcul urinaire des cristaux de double phosphate d'ammoniaque et de magnésie. Cette substance se forme également spontanément dans les matières fécales, témoin un morceau de bois qui, ayant flotté pendant deux ans dans une fosse d'aisance, fut recouvert de cristaux de double carbonate d'ammoniaque. On conçoit comment cette cristallisation s'est effectuée : les matières fécales, et surtout l'urine, renferment plusieurs sels, particulièrement le double phosphate, tenus en dissolution par un acide ; cet acide venant à être enlevé par l'ammoniaque qui se forme aux dépens de l'urée, les substances insolubles se précipitent. Aussi l'on voit se déposer dans l'urine abandonnée à elle-même pendant quelques jours, le double phosphate en aiguilles, par suite d'une cristallisation confuse. Dans la fosse, les mêmes phénomènes ont dû se produire, particulièrement à la surface du liquide; mais comme le sel, à mesure qu'il se déposait, était remplacé par d'autre venu de l'intérieur, on conçoit comment de gros cristaux ont pu se former, surtout quand il se trouvait un corps étranger servant d'appui aux premiers cristaux formés.

L'électro-chimie parvient à former également ce composé. Soit un tube en U : dans la branche destinée à être mise en relation avec le pôle négatif d'une pile au moyen d'une lame de platine, on verse de l'urine fraîche, dans l'autre, en relation avec le pôle positif également avec une lame de platine, une solution de chlorure de magnésium; l'eau est décomposée, et le dégagement d'hydrogène est à peine sensible, parce que le gaz réagit sur l'azote des matières animales, pour former de l'ammoniaque. Le chlorure de magnésium est également décomposé; le chlore est mis à nu, et la magnésie se rend dans l'urine, où elle donne naissance à du phosphate ammoniaco-ma-

gnésien, qui cristallise sur la lame de platine en prismes droits à base rhomboïdale, comme la substance trouvée sur le calcul urinaire et sur le morceau de bois. Dès l'instant que la magnésie arrive dans l'urine, il y a formation du double phosphate. En substituant du chlorure de sodium à celui de magnésium, il y a formation abondante de phosphate ammoniaco-sodique. On conçoit parfaitement la différence qui doit exister entre les effets produits dans l'urine, quand on y ajoute immédiatement de la magnésie ou de la soude pour saturer l'excès d'acide, et ceux qui sont produits lorsqu'on y fait arriver pour ainsi dire une à une, au moyen du courant, les molécules de l'une de ces deux bases.

On peut également obtenir le double phosphate sans employer l'urine. Soit le tube en U disposé comme à l'ordinaire ; on verse dans une branche du chlorure de magnésium, et dans l'autre, une solution de phosphate d'ammoniaque, et l'on opère comme ci-dessus. La magnésie est transportée dans le tube négatif, et y forme un double phosphate de magnésie et d'ammoniaque, qui se précipite peu à peu. Mais si le phosphate d'ammoniaque est dissous dans l'acide nitrique, la cristallisation s'effectue sans difficulté, attendu qu'elle doit avoir lieu dès l'instant que l'acide est saturé de double phosphate (Becquerel).

Les faits qui viennent d'être exposés, ainsi que les conséquences qui s'en déduisent, démontrent de nouveau toute la fécondité des actions électro-chimiques dont les résultats nombreux se groupent de jour en jour autour de la grande découverte de Volta, pour augmenter le domaine de la chimie, puisqu'elles conduisent à la découverte de faits dépendant uniquement des affinités. Mais si la chimie, pendant longtemps, a eu pour son plus puissant auxiliaire la chaleur, elle doit considérer aussi l'électricité comme devant contribuer puissamment à ses progrès futurs, quand ceux qui la cultivent avec le plus de distinction mettront eux-mêmes à profit l'influence qu'exerce l'agent électrique sur tous les phénomènes où les affinités sont en jeu, pour donner une plus grande énergie à ces phénomènes, en provoquer de nouveaux sans l'emploi d'un combustible, comme du reste on en a déjà de nombreux exemples.

LIVRE VII.

DÉPOTS ÉLECTRO-CHIMIQUES. GALVANOPLASTIE.

L'électricité est destinée, comme force chimique et comme puissance mécanique, à rendre de grands services aux arts, non-seulement à raison de son mode d'action si varié, mais encore à cause de la facilité avec laquelle on la fait naître, et de l'économie que l'on trouve dans certaines circonstances à la substituer à celle de la chaleur. Quelques-unes des applications de cet agent sont en plein exercice aujourd'hui, et on n'a qu'à citer la télégraphie électrique, la dorure, la galvanoplastie, pour montrer quels immenses services on peut attendre de l'électricité; d'autres non moins importantes viendront se ranger à côté d'elles, si l'on en juge par les essais déjà tentés. Nous consacrerons les deux derniers livres de ce volume et le dernier livre du troisième volume à la description des applications les plus importantes, et aux résultats qui peuvent intéresser les personnes se livrant à l'étude de l'électricité. Dans celui-ci il ne sera question que du dépôt électro-chimique des métaux et des oxydes métalliques en couches minces et épaisses.

CHAPITRE PREMIER.

Dépôts des métaux en couches minces.

Dans bien des circonstances il est nécessaire de recouvrir les métaux d'une couche mince d'un autre métal, soit pour leur donner

une autre teinte, soit pour les préserver de toute altération. Les métaux que l'on dépose de préférence sont l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, quelquefois le platine et le zinc. Actuellement, dans plusieurs industries, les dépôts s'opèrent par suite de l'action décomposante de l'électricité. Du reste, dans ces différentes circonstances les principes invoqués et les appareils employés sont les mêmes; les dissolutions seules changent. Afin de mieux préciser les différentes conditions dans lesquelles il est utile d'employer l'électricité, nous croyons devoir faire précéder l'exposé de la méthode de dorure et d'argenture à la pile de quelques considérations relatives à la précipitation des métaux et à la dorure au trempé.

Précipitation des métaux, de leurs dissolutions, par d'autres métaux plus oxydables. On sait depuis longtemps que lorsqu'on plonge dans une dissolution métallique un métal plus oxydable que celui qui est en combinaison, ce dernier est ramené à l'état métallique par l'autre, qui se substitue à sa place en proportion atomique équivalente. Le dépôt qui se forme sur la surface du métal précipitant est tantôt pulvérulent, tantôt il est plus ou moins adhérent; cette adhérence est quelquefois très-grande, comme on en a un exemple dans l'étamage et le zincage du fer, et dans la dorure et l'argenture du cuivre dite par immersion. Les effets produits, dans ces divers cas sont dus en partie aux affinités, en partie à l'action électro-chimique provenant du courant résultant du contact du métal précipitant et du métal précipité, et de l'action chimique concomitante. Ce concours simultané des affinités et des courants fait rentrer l'étude des effets produits dans l'électro-chimie.

Lorsqu'un métal oxydable, tel que le fer, est plongé dans une dissolution de cuivre, de sulfate par exemple, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de cuivre, et l'oxyde de fer formé se combine avec l'acide sulfurique. Le cuivre devenu libre se dépose sur le fer; il en résulte aussitôt un couple voltaïque qui donne une nouvelle énergie au pouvoir précipitant du fer, attendu que l'électricité dégagée dans l'oxydation de ce dernier, se transformant en courant, vient augmenter l'énergie des affinités. Tous les effets doivent cesser aussitôt que la surface du fer est recouverte de cuivre; aussi l'action décomposante du fer va-t-elle continuellement en diminuant.

Nous donnons, ici, d'après M. Dumas, le tableau des sels métalliques dont les dissolutions sont décomposées ou non décomposées par des métaux, avec réduction des oxydes.

SELS DONT LES DISSOLUTIONS sont irréductibles par les métaux.	SELS DONT LES DISSOLUTIONS SONT RÉDUCTIBLES par certains métaux.	
Sels à bases de potasse et des deux premières sections. Sels { de manganèse. de zinc. de fer. de chrôme. de cobalt. de cérium. d'urane. de titane. de nickel. de cerium.	Sels { d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, de plomb, de cuivre, de tellure,	réduits par le fer, le zinc, et peut-être le manganèse.
	Nitrate de mercure, { réduits par le fer, le zinc et tous ceux qui précèdent,	
	Sels { d'argent, de palladium, de rhodium, de platine, d'or, d'osmium, d'iridium, } réduits par le zinc, le manganèse, le cobalt, et tous ceux qui précèdent l'argent,	

M. Berzélius a donné la série suivante : or, argent, mercure, bismuth, cuivre, étain, zinc, dans laquelle chaque métal est réduit de sa dissolution par ceux qui viennent après.

On a reconnu qu'il était nécessaire que les dissolutions fussent un peu étendues et légèrement acides, afin que le métal précipitant fût plus facilement attaqué. L'excès d'acide, libre de toute combinaison, agit directement sur le métal actif ou précipitant, et détermine un courant qui active la décomposition.

L'état du précipité métallique dépend de l'énergie avec laquelle agit l'action décomposante. Si l'action est excessivement faible, et qu'il n'y ait que quelques centres d'action, on obtient de beaux cristaux ; si l'action est lente, et s'opère sur toute la superficie, on obtient une couche métallique adhérente, ou des lames dont les parties sont plus ou moins cohérentes. Enfin, si elle est rapide, le dépôt est pulvérulent.

L'action peut-être activée en disposant l'appareil de manière à faire concourir l'électricité à la précipitation du métal. Tel est l'effet obtenu dans la production de l'*arbre de saturne*. Dans une éprouvette ou dans un vase d'une plus ou moins grande capacité, contenant une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb, on plonge une lame de zinc entourée de fils de cuivre ou de laiton ; l'ensem-

ble des deux métaux et de la dissolution constitue un couple voltaïque qui donne lieu à la précipitation du plomb sous forme de lamelles brillantes sur les fils. Peu à peu ce dépôt s'opère tout autour du couple et s'étend dans le liquide sous forme de végétations. L'opération ne réussit très-bien qu'en ajoutant à la liqueur de l'acide acétique qui empêche la précipitation d'un sous-sel insoluble.

Dans la précipitation des métaux par d'autres métaux, quand le métal précipité a de l'affinité pour le métal précipitant, comme lorsqu'on fait agir des sels d'or et d'argent sur du mercure, il y a combinaison, et il se forme des amalgames. C'est à cette cause qu'est dû l'amalgame d'argent nommé *Arbre de Diane.*

Se produit-il une action analogue, quand on précipite par le cuivre l'or et l'argent de leurs dissolutions respectives? en d'autres termes, le cuivre se combine-t-il avec ces deux métaux, et en est-il de même dans tous les cas semblables? Il est permis d'en douter, car il n'y a formation d'un alliage qu'autant qu'un des deux métaux est à l'état liquide.

Fer passif. Dans quelques circonstances, les métaux peuvent se trouver dans des conditions telles qu'ils se comportent à l'égard des dissolutions métalliques autrement que nous l'avons indiqué. Tel est le fer lorsqu'il est à l'état passif : dans ce cas, quand on le plonge dans une dissolution de sulfate de cuivre, il conserve son brillant sans réagir aucunement sur le sel métallique, et il se comporte réellement comme une lame de platine que l'on plongerait dans une solution de cuivre. Nous ajouterons qu'il n'est pas même attaqué par l'acide nitrique concentré, puisqu'il conserve tout son brillant plongé quand il est dans cet acide.

Pour mettre le fer dans cet état, il suffit de le plonger dans l'acide nitrique concentré, ou, si l'acide nitrique est moins concentré, de le toucher avec un fil métallique inoxydable, de façon à le rendre le pôle positif d'un couple. Du reste, en l'attachant au pôle positif d'une pile, le plongeant dans l'acide nitrique ordinaire et fermant le circuit, on obtient le même résultat. On ne connaît pas bien la cause de ce phénomène remarquable, mais il semble résulter des différentes recherches faites sur ce sujet, que sur le fer rendu passif il existe une couche formée d'oxygène, soit condensé, soit combiné, qui préserve le métal de toute altération (*). Il est d'autant plus inté-

(*) Becquerel, *Traité d'électricité* en 7 volumes, t. V, 1[re] partie, p. 8 et 308.

ressant de connaître les causes qui rendent le fer ainsi passif, que plusieurs fois il est arrivé qu'ayant voulu se servir de ce métal dans le traitement des minerais d'argent, les effets ont été absolument nuls.

Étamage par immersion. Un fait assez remarquable montre bien l'influence de l'électricité voltaïque dans la précipitation des métaux par d'autres métaux. On sait que l'étain est plus oxydable que le cuivre et précipite ce dernier de ses dissolutions; et cependant on croirait qu'il y a renversement de principes dans l'étamage des épingles, puisque c'est le cuivre, ou du moins son alliage, le laiton, qui précipite l'étain.

Pour se rendre compte de cette anomalie apparente, il faut exposer comment se fait cette opération. On jette un paquet d'épingles dans une dissolution renfermant de l'étain et un mélange d'une partie de nitrate de potasse, deux parties d'alun, deux de sel marin et d'une quantité suffisante d'eau. Il ne s'opère aucun effet, quelle que soit la durée de l'immersion; mais, si dans la dissolution on plonge un morceau d'étain qui touche seulement une des épingles du paquet, tout le paquet s'étame aussitôt. Les épingles qui ne sont pas en contact avec l'étain ne s'étament pas. Cet effet est facile à expliquer: le morceau d'étain est attaqué dès l'instant qu'on le plonge dans la dissolution; établit-on le contact avec le cuivre des épingles, on a un couple voltaïque dans lequel le cuivre est l'élément électro-négatif, et l'étain l'élément positif. Le courant électrique qui en résulte réagit sur le chlorure d'étain, le décompose; l'étain est transporté sur les épingles, tandis que le chlore se porte sur le morceau d'étain. L'étain déposé sur les épingles n'est pas attaqué, à raison de l'état négatif de ces dernières.

Dans l'exemple précédent, le métal précipité adhère fortement sur le métal précipitant; il en est de même dans une infinité de cas semblables; aussi les arts ont-ils tiré un parti très-avantageux de cette propriété, soit pour préserver les métaux oxydables de l'influence des agents atmosphériques, soit pour leur donner de l'éclat afin de pouvoir les employer dans la bijouterie: nous touchons là à une question importante qui est du ressort de l'électro-chimie.

Dans l'étamage du fer, on se borne à plonger les lames de tôle, dont les surfaces ont été préalablement préparées pour que le métal soit au vif, dans un bain d'étain, recouvert de matières en fusion, qui empêchent l'oxydation. Il y a aussitôt combinaison superfi-

cielle de l'étain avec le fer, et par conséquent l'adhérence entre les deux métaux est la plus forte possible. Il en est de même dans le zincage du fer. Nous citons particulièrement ces deux exemples, pour faire remarquer que lorsqu'un métal se dépose sur un autre, soit par le simple jeu des affinités, soit par l'effet des forces électriques, il faut opérer de manière à déterminer la combinaison au contact des métaux, sans quoi on n'a pas une garantie complète de solidité. C'est un principe dont on ne doit jamais s'écarter.

Dans l'étamage et le zincage du fer, on conçoit très-bien qu'il y ait combinaison entre le fer et l'étain ou le zinc, puisque l'un de ces deux métaux est à l'état de fusion, que la surface du fer est parfaitement décapée, et que la chaleur vient encore augmenter l'action des affinités; mais, dans la plupart des autres cas, ces conditions ne sont pas remplies; il faut donc y suppléer en employant un métal intermédiaire, le mercure, qui est liquide à la température ordinaire, et dont l'affinité pour les deux métaux que l'on veut combiner au contact favorise nécessairement leur affinité réciproque. C'est précisément pour ce motif que le mercure est employé avec un si grand avantage dans la dorure dite au mercure, et dans la dorure par immersion, en suivant les indications que nous donnerons.

L'action des forces électriques ne peut suppléer à l'état de fusion d'un des deux métaux, mais si les molécules du métal arrivent les unes après les autres sur la surface du métal à recouvrir, elles cristallisent alors dans les interstices moléculaires de cette surface, il en résulte alors, avec le concours de la cohésion, une forte adhérence; car les cristaux formés s'enchevêtrent, pour ainsi dire, avec les inégalités que le décapage fait naître à la surface des corps. Il faut donc disposer l'opération pour qu'il y ait cristallisation lente au contact, sans quoi il n'y a aucune garantie de solidité.

La pression ou le frottement contribue aussi à l'adhérence en déterminant un contact plus immédiat entre les parties; nous citerons pour exemples : 1° l'argenture du cuivre obtenue en frottant une lame de ce métal bien décapée avec du chlorure d'argent nouvellement précipité et humecté d'une solution saturée de sel marin et de sel de tartre, laquelle dissout une petite quantité de chlorure; ce sel est réduit par le cuivre, auquel adhère l'argent par l'effet des actions combinées des affinités, de l'électricité et du frottement. 2° On peut faire adhérer de la même manière du cuivre sur du fer, en opérant avec des dissolutions peu concentrées. Nous indiquons

seulement les principes généraux, dont on fera des applications dans différents cas particuliers. Au surplus, nous y reviendrons plus loin.

Dorure par immersion. Dorure du cuivre et du laiton. La dorure et l'argenture sur cuivre peuvent s'obtenir également par la simple précipitation. Pour dorer le cuivre, anciennement, on le plongeait dans une solution neutre de chlorure d'or, très-étendue ; quant au fer, on le recouvrait préalablement d'une couche de cuivre, ou bien on opérait avec une dissolution éthérée neutre d'or. Pour l'argent, on dissolvait le double chlorure d'ammoniaque et de mercure dans de l'acide nitrique, puis on y ajoutait de l'or qui s'y dissolvait également ; on évaporait l'excès d'acide, et l'on plongeait dans la dissolution la pièce d'argent. La présence du mercure empêchait le chlorure d'argent de se former, en sorte que l'or se précipitait sur l'argent et y adhérait.

Ces procédés de dorure et d'argenture n'ont pas été mis en pratique dans les arts, à raison du peu de fixité des couches d'or et d'argent déposées. Il n'en est pas de même de la dorure au mercure destinée aux grands bronzes, aux objets de moyenne grandeur et qui n'est nullement applicable à la petite bijouterie en cuivre, et de la dorure par l'application de feuilles d'or ou d'or très-divisé ; ces deux modes d'opération ont été pendant longtemps les seuls procédés en usage. Actuellement la première méthode est remplacée par celles dont nous allons parler, et la seconde n'est encore employée que dans quelques circonstances particulières.

L'art de la dorure en était là lorsque M. Elkington découvrit un procédé de dorure sur cuivre par immersion, qui a donné une grande extension à cette branche d'industrie. Comme dorure par immersion se rattache à dorure électro-chimique, nous devons l'exposer dans cet ouvrage avec des développements suffisants. Au lieu d'une dissolution éthérée ou aqueuse de chlorure neutre d'or, M. Elkington fait usage d'une dissolution alcaline d'or, qui n'est autre qu'une dissolution d'aurate de potasse dans un bain de bicarbonate de potasse, dont nous devons la connaissance à Pelletier.

Voici comment on prépare cette dissolution, suivant les termes mêmes du brevet pris, en France, par M. Elkington pour s'assurer l'exploitation exclusive de son procédé : « Faites dissoudre 155gr,45 d'or pur dans 1 kilog. 306 d'acide nitro-muriatique dans les proportions suivantes : 435gr,40 d'acide nitrique pur d'une densité égale à 1,45 ; 435gr,40 d'acide hydro-chlorique pur d'une densité égale à

1,15, et 435^{gr},40 d'eau. Lorsque l'or est dissous, soumettez la dissolution à une température assez élevée pour rendre le liquide parfaitement clair, et décantez avant de l'employer. Versez la dissolution dans un vase convenable (l'expérience a prouvé que le vase de fer devait être préféré) ; ajoutez-y 18 lit. 17 cent. d'eau pure et 9 kilog. 06 de carbonate de potasse pur ; faites bouillir le tout pendant deux heures, et la préparation sera prête à servir. »

On prend ensuite les pièces à dorer, on les décape parfaitement, puis on les suspend d'une manière convenable à une tige de métal que l'on tient à la main, au moyen de fils métalliques, afin que l'on puisse les plonger librement dans le mélange bouillant, et leur donner un léger mouvement, jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment dorées. On rince à grande eau, et on sèche à la sciure de bois chaude. Telle est la méthode générale ; passons aux détails.

M. Elkington, de concert avec M. Wright, a fait une série d'expériences sur la dorure par immersion, qui mettent à même de se rendre compte des effets produits, et montrent que le protochlorure d'or réussit mieux quand il se trouve dans la dissolution alcaline que le perchlorure; c'est pour ce motif que l'on fait bouillir longtemps, avec la solution de bicarbonate de potasse, le perchlorure, afin que ce dernier puisse se changer en protochlorure. On reconnait que la transformation est opérée quand la dissolution prend une teinte verdâtre. Suivant eux, il ne faut pas employer de bicarbonate très-pur, attendu que, lorsqu'il renferme des matières organiques, celles-ci aident à la transformation du perchlorure en protochlorure. C'est en raison de cette réaction qu'ils avaient conseillé d'ajouter au bain de l'acide oxalique, du sel d'oseille ou d'autres matières organiques.

On a cherché si ce changement n'était pas dû à une autre cause. M. Barral a d'abord reconnu que, pour 2 équivalents d'or qui se déposent, il entre 3 équivalents de cuivre dans la dissolution, et que celle-ci contient du chlorate de potasse. Il paraîtrait résulter de là qu'en présence du cuivre, le chlorure d'or perd une portion de son chlore; il s'ensuivrait que les bijoux trempés produiraient, en réagissant sur le perchlorure d'or, 3 équivalents de bichlorure de cuivre pour 2 équivalents d'or précipité. Il doit donc rester dans la dissolution du chlorure de potassium et du chlorate de potasse.

Dans le procédé Elkington, il y a une très-grande innovation : c'est la substitution d'un bain d'or alcalin à un bain acide, qui, agissant avec trop d'énergie sur le cuivre, détermine une précipitatiou

tumultueuse de l'or, tandis qu'avec la première le dépôt se faisant régulièrement, les molécules obéissent à la force d'agrégation, et forment une couche d'or qu'on peut obtenir en dissolvant le cuivre lentement dans de l'acide nitrique étendu. Voici ce qui se passe avec l'aurate alcalin : l'oxyde d'or, jouant le rôle d'acide relativement à l'alcali, se comporte comme tel par rapport au cuivre qui est l'élément positif sur lequel il se porte, de sorte que le cuivre n'est oxydé uniquement que par l'oxygène de l'or.

Dérochage et décapage. Occupons-nous maintenant de la préparation préalable à faire subir aux pièces avant de les plonger dans le bain, c'est-à-dire du dérochage et du décapage.

Le dérochage et le décapage ont pour but de nettoyer parfaitement les surfaces métalliques, et de leur donner à volonté le brillant ou le mat quand elles sont dorées.

Le dérochage consiste à recuire convenablement les pièces, et à enlever ensuite la couche d'oxyde formé au moyen des acides.

S'il s'agit du cuivre ordinaire, on plonge celui-ci encore rouge dans l'acide sulfurique concentré ; on n'a pas alors à craindre d'oxydation, attendu que l'acide sulfurique ne fait que dissoudre l'oxyde, sans attaquer la surface, et l'on a alors le brillant ; quant au mat, après avoir chauffé la pièce, on la laisse refroidir quelques instants, et on la plonge encore chaude dans un bain bouillant d'acide sulfurique étendu de neuf fois son volume d'eau. On laisse bouillir quelque temps, on retire la pièce, on la plonge dans l'eau froide, et on sèche dans la sciure, puis on la porte dans une étuve.

Les laitons du commerce, n'ayant pas tous identiquement la même composition, ne se prêtent pas aussi bien aux dérochage et décapage suivant les méthodes indiquées. Sans rien préciser à cet égard, attendu qu'aucune analyse n'a encore été faite des laitons qui résistent aux opérations, nous dirons seulement que le laiton de la bijouterie est celui qui reçoit la meilleure préparation.

On peut, après le dérochage, quand la surface n'est pas nette, décaper immédiatement avec l'acide nitrique concentré, puis dans un mélange de cet acide, de sel marin et de suie ; mais, si l'on n'opère pas rapidement, la pièce s'attaque ; aussi évite-t-on d'employer cette méthode toutes les fois que la pièce est recouverte de légères saillies ou protubérances qui peuvent être facilement enlevées par l'action corrosive de l'acide ; mais il vaut mieux faire usage, pour avoir le brillant, d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, avec addition d'une petite quantité de sel marin,

le tout dans des proportions qui dépendent de la nature du laiton et de l'aspect que l'on veut donner à la surface. Pour avoir le mat, les acides doivent être à peu près dans les mêmes proportions. Les pièces dérochées, séchées à la sciure, doivent être plongées dans la solution acide, puis lavées avec force dans l'eau; on recommence l'immersion dans le mélange d'acide et le lavage jusqu'à ce que les surfaces soient très-nettes et aient l'aspect qu'on veut leur donner.

Quelquefois, pour mater, on ajoute au mélange des acides nitrique, sulfurique et de sel marin, de la suie en proportion double du sel marin employé; on remue longtemps pour bien mélanger, on laisse reposer, et l'on décante le lendemain: on est dans l'usage de faire cette préparation vingt-quatre heures avant de s'en servir. Quelques personnes ajoutent de l'alun à la dissolution active. Il faut attribuer à la présence de différents métaux dans le laiton la difficulté qu'on éprouve quelquefois à le décaper; la surface se recouvre alors d'un couche noirâtre assez difficile à enlever; ce n'est que par des immersions successives dans les solutions acides, pour dissoudre les oxydes formés, et dans des eaux de lavage, que l'on parvient à éclaircir les surfaces.

Les laitons qui conviennent le mieux pour recevoir la dorure doivent entrer facilement en fusion, et pouvoir être travaillés et surtout tournés sans difficulté, afin de prendre le moins d'or possible. La composition suivante réunit les qualités voulues :

Cuivre................	64,8
Zinc..................	32,8
Plomb................	2,00
Étain.................	0,4
	100,0

M. Darcet regarde les alliages suivants comme les plus convenables pour recevoir la dorure

Densité......	8,395	....	8,542
Cuivre...........	63,70	....	64,45
Zinc.............	33,55	....	32,44
Étain..........	2,50	....	0,25
Plomb...........	0,25	....	2,86
	100,00		100,00

Autres alliages présentant les mêmes avantages et dont la composition est bien différente des précédents :

Cuivre...	82	82	82,3
Zinc.....	18	18	17,5
Étain....	3	1	0,2
Plomb...	1,5	3	00
	104,5	104	100,0

Une dorure est réputée bonne, 1° quand la couche d'or déposée est assez épaisse, et que la pièce étant coupée avec des cisailles, courbée dans différents sens, martelée, tourmentée enfin de toutes sortes de manières, la couche d'or ne se détache pas; 2° lorsque les pièces ont l'éclat, le brillant et la couleur de l'or, qui varient suivant la mode et le goût du consommateur.

Pour comparer la dorure par immersion à la dorure au mercure, nous donnerons les analyses d'essai faites par M. Darcet, de diverses plaques dorées, soit au mercure, soit par la voie humide.

Quantités d'or par décimètre carré dans la dorure au mercure.

	par M. Piu.	par M. Deniere.	par M. Beaufray.
Dorure maximum	0g,1420	0g,2333	0g,2595
Dorure minimum	0 ,0428	0 ,0736	0 ,0695

La quantité d'or dans les deux cas varie de 6 : 1.

Quantités d'or par décimètre carré dans la dorure par voie humide.

	par MM. Bonnet et Villermé.	par M. Elambert.
Dorure maximum	0g,0353	0g,0422
Dorure minimum	0 ,0274	»

Ainsi la meilleure dorure par voie humide ayant fixé 0g,0422 d'or par décimètre carré, et la plus pauvre au mercure en ayant pris 0g,0428, on voit que la dorure par voie humide arrive à peine dans le cas le plus favorable au degré d'épaisseur que la plus mauvaise dorure au mercure est obligée d'atteindre.

Quand on traite, à l'aide de l'ébullition, la liqueur Elkington avec une matière organique, telle que l'acide tartrique, l'acide oxalique, la sciure de bois, etc., la liqueur se trouble, et l'or finit par être précipité entièrement, comme on devait s'y attendre d'après les réactions connues des matières organiques sur les sels d'or ; mais,

avant que le précipité ne s'opère, le deuto-chlorure d'or, s'il en existe encore dans le bain, se change en protochlorure, composé qui est éminemment propre à la dorure.

Il est permis de croire, d'après cela, que les parcelles excessivement ténues de sciure qui adhèrent à la surface des pièces décapées, après avoir été séchées à la sciure, et qu'un second décapage, moins fort que le premier, n'enlève pas toujours entièrement, aident à la décomposition de l'aurate alcalin, et peuvent servir ainsi à favoriser la dorure.

Causes qui donnent une couleur plus ou moins rouge à la dorure par immersion. Quand un bain d'or préparé suivant la méthode de M. Elkington a servi à la dorure pendant quelque temps, les pièces prennent une teinte rouge cuivreuse, qui est peu goûtée du public à l'époque actuelle : nous disons à l'époque actuelle, attendu que du temps de Louis XV elle était recherchée ; mais il est facile de donner à la dorure sa teinte jaune, en ajoutant du nitrate d'argent au bain d'aurate alcalin. Expliquons les effets produits :

Le bain, quand il a servi pendant quelque temps, prend une teinte bleue qu'on pourrait attribuer à la présence du cuivre, attendu que la dorure s'effectuant par la décomposition de l'aurate alcalin par le cuivre, le bain devrait reprendre une quantité atomique équivalente de cuivre, correspondante à celle de l'or précipité. L'expérience démontre cependant que la dissolution ne renferme que peu de cuivre, comme on peut s'en assurer en en saturant une certaine quantité par un acide et versant dedans un excès d'ammoniaque, ou de dissolution de protocyanure de fer et de potassium. La teinte bleue tient donc à un arrangement moléculaire, et non à la présence du cuivre, qui ne s'y trouve qu'en très-petite quantité. Que devient donc la portion de ce métal qui a cédé sa place à l'or, dans la réaction du cuivre sur l'aurate? La teinte rougeâtre ou cuivreuse que prend, au bout d'un certain temps, la dorure, nous indique sur-le-champ que l'or, en se précipitant à la surface du cuivre, entraîne avec lui une portion de cuivre en dissolution, avec laquelle il forme une combinaison en proportions définies. L'expérience confirme pleinement cette conjecture.

Pour savoir jusqu'à quel point était grande la quantité de cuivre qui se trouvait dans un bain usé, on a précipité électro-chimiquement, sur une lame de platine, les métaux qu'elle renfermait. Le précipité recueilli, ayant été lavé, a été dissous dans l'eau régale et

analysé. On a trouvé qu'il ne renfermait pas de zinc, mais bien de l'or et du cuivre, dans les proportions suivantes :

Or pur	844
Cuivre pur	156
	1000

Ce résultat montre la faible proportion du cuivre relativement à l'or dans un bain considéré comme usé, c'est-à-dire qui devait être très-chargé de cuivre. On doit conclure de là que, dans la dorure par immersion, il se précipite sur le cuivre, quand ce métal se trouve déjà dans le bain d'or, un alliage d'or et de cuivre, dont la couleur rougeâtre domine d'autant plus celle de l'or qu'il y a moins d'or dans la dissolution. Le seul moyen d'éviter cet inconvénient est d'ajouter à celle-ci un sel métallique dont le métal, réduit en même temps que l'or et le cuivre, blanchisse l'alliage de ces deux métaux. Or, comme en ajoutant au bain une petite quantité de nitrate d'argent, la dorure renferme de l'argent, on voit maintenant pourquoi, quand on ajoute au bain qui donne une dorure rouge, une petite quantité de nitrate, la teinte change et prend un ton convenable. Cette addition permet d'épuiser presque complétement un bain d'or sans avoir une dorure rouge.

Il n'est pas inutile de faire remarquer qu'en laissant refroidir le bain auquel on a ajouté une petite quantité de nitrate d'argent, il se dépose un sel de ce métal ; mais il en reste encore une partie en dissolution, puisqu'en y plongeant une lame de laiton décapée, elle prend une teinte verte. Ce sel est évidemment plus soluble à chaud qu'à froid.

Dorure de l'argent par immersion. M. Levol auquel est due cette dorure, compose son bain en versant du chlorure neutre d'or dans une dissolution aqueuse de sulfocyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité d'abord formé disparaisse. La liqueur éclaircie doit être légèrement acide ; si elle ne l'est pas, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Pour dorer, on plonge l'argent dans cette liqueur presque bouillante et médiocrement concentrée, état dans lequel on la maintient en y versant de temps en temps de l'eau chaude pour remplacer celle qui s'est vaporisée; on évite par là les inconvénients qui résulteraient d'une trop grande concentration de l'acide chlorhydrique, dont la présence est néanmoins utile pour s'opposer à la formation

d'un précipité aurifère, qui a lieu par l'élévation de température lorsque c'est l'alcali qui domine.

M. Levol a reconnu en outre que les solutions d'or et d'argent dans le cyanure de potassium pouvaient servir à dorer et à argenter par immersion le cuivre, le laiton et le bronze, pourvu que les bains fussent portés à une température voisine de l'ébullition.

La solution du cyanure de cuivre, dans le cyanure de potassium, ne cuivre pas l'argent, même en contact avec le zinc; cependant elle cuivre parfaitement ce dernier métal et d'une manière très-solide.

Mise en couleur. Poli et bruni. Lorsqu'une pièce est dorée, tantôt il faut lui donner le mat, tantôt le brillant et le poli. Le beau mat, dit mat de pendule, ne peut s'obtenir immédiatement qu'avec difficulté, quel que soit le mode de dorure, attendu que la surface est toujours salie çà et là par des métaux étrangers ou leurs oxydes, qui ne peuvent être enlevés que par une nouvelle opération, appelée mise en couleur.

Le mat, pour les dorures épaisses, s'obtient en plongeant les pièces dans un mélange fondu dans son eau de cristallisation, et dont voici la composition :

Nitrate de potasse................	40
Alun..........................	25
Sel marin......................	35

Quand la fusion est opérée, on fixe la pièce à un crochet de laiton, et on la plonge à plusieurs reprises dans le mélange fondu. Cela fait, on la pose, en la tenant toujours par le crochet, dans une espèce d'étuve formée d'un manchon en terre, ou fourneau à l'intérieur duquel se trouve une grille cylindrique en fer qui lui est concentrique, et qui repose sur le fond. Entre le manchon et la grille, on met un mélange de coke et de charbon de bois; il en résulte alors une chaleur élevée et uniforme dans l'intérieur de la grille. C'est dans cet intérieur que l'on met la pièce; on l'agite pour lui faire prendre la même température que celle de l'enceinte, et on la chauffe jusqu'à ce que la matière saline qui la recouvre devienne homogène, presque transparente, et entre en fusion. Immédiatement après, on la plonge dans l'eau froide pour enlever toutes les matières qui se trouvent à la surface. On lave ensuite dans de l'acide nitrique très-faible, puis dans de l'eau, et enfin on la fait sécher sur un réchaud disposé à cet effet, ou bien on sèche à la sciure de bois chaude.

D'après la composition du mélange, on voit immédiatement que

l'effet produit est dû au dégagement du chlore ou à la formation de l'eau régale en très-faible proportion qui décape la surface dorée.

Cette mise en couleur convient aux pièces qui ont une forte dorure; mais quand la couche d'or est mince, comme dans la dorure par immersion, il faut bien se garder d'employer un mélange trop actif qui enlèverait l'or. Il faut se borner à un mélange de sulfate acide et de nitre; on emploie alors ces sels dans les proportions suivantes :

Nitrate de potasse............	250
Alun........................	250
Sulfate de zinc...............	125
Sulfate de fer................	125

Le poli et le bruni s'obtiennent avec la brosse du doreur, autrement dite gratte-brosse, et avec le brunissoir. La gratte-brosse est formée de la réunion de fils de laiton plus ou moins fins, suivant les effets que l'on a en vue, et serrés fortement les uns contre les autres avec un fil de laiton, enroulé de manière que les circonvolutions soient jointives. On frotte la pièce avec cette brosse en la tenant plongée dans de l'eau de savon ou bien de l'eau acidulée par le vinaigre, jusqu'à ce qu'on ait obtenu le brillant désiré.

Le bruni consiste à passer une sanguine ou hématite, taillée de diverses manières, suivant que les surfaces sont ou planes ou creuses, ou remplies de ciselures dont on veut atteindre le fond. Il faut de temps à autre tremper le brunissoir dans de l'eau acidulée par le vinaigre, jusqu'à ce que la pièce ait acquis un beau poli. Cette opération terminée, on lave la pièce dans l'eau froide, on l'essuie avec un linge fin, et on sèche lentement sur une grille placée sur un réchaud rempli de braise allumée.

Dorure à la pile. L'art d'appliquer un métal sur un autre métal à l'aide des forces électriques ne date encore que de peu d'années, et cependant il est déjà parvenu à un certain degré de perfection. Nous allons rappeler les travaux exécutés successivement pour le faire arriver au point où il est parvenu.

Brugnatelli paraît être le premier qui ait observé que l'on pouvait dorer au moyen de la pile et d'une dissolution alcaline d'or; effectivement, nous trouvons ce passage dans le *Philosophical Magazine*, 1805, vol. XXI, page 187, extrait d'une lettre de Brugnatelli à Van Mons :

« .... J'ai dernièrement doré, d'une manière

« parfaite, deux grandes médailles d'argent en les faisant com- « muniquer à l'aide d'un fil d'acier avec le pôle négatif d'une pile « voltaïque, et en les tenant l'une après l'autre, plongées dans de « l'ammoniure d'or nouvellement fait et bien saturé. » Bien que Brugnatelli ne dise pas que le circuit fût fermé, cependant on ne saurait douter qu'il ne le fût, puisque la dorure n'aurait pu s'effectuer sans cela.

Les applications que l'un de nous (Becquerel) a faites sur une grande échelle de l'action décomposante de l'électricité, au traitement des minerais d'argent, de plomb et même de cuivre, montrèrent que ces métaux venaient se déposer sur les corps servant d'électrodes négatives, suivant l'intensité du courant et le degré de concentration des dissolutions, soit en poussière très-fine, soit en cristaux, soit en lamelles, soit en masses plus ou moins consistantes et adhérentes. Plusieurs personnes furent témoins de nos expériences, et entre autres M. Duport Saint-Clair, que nous aurons occasion de citer dans le livre suivant.

L'adhérence du métal précipité était telle que l'on était souvent obligé d'employer le grattoir pour enlever, soit l'argent, le cuivre ou le plomb, des corps conducteurs sur lesquels ces métaux étaient déposés. Mais, n'ayant qu'une seule idée en vue, le traitement électro-chimique des métaux, nous ne songeâmes pas à appliquer les observations précédentes aux arts dont nous allons nous occuper, c'est-à-dire à la dorure et à la galvanoplastie. Les premiers travaux de décompositions électro-chimiques, opérées sur des dissolutions métalliques, avec formation de cristaux ou dépôts métalliques, commencèrent en 1829, et les applications au traitement des minerais d'argent et de plomb en 1834.

M. de la Rive est le premier qui, sans aucun doute, ait songé et ait réalisé, en 1840, l'idée d'appliquer l'or sur les métaux, en faisant usage des appareils simples employés par l'un de nous; mais, comme il arrive souvent, celui qui découvre un art n'est pas toujours celui qui le porte à sa perfection: ce n'est qu'en pratiquant beaucoup qu'on l'améliore; encore faut-il pour cela le concours d'un grand nombre de personnes. En attendant, l'honneur de la découverte appartient à celui qui a jeté les bases de l'art.

M. de la Rive, pour dorer l'argent, le cuivre ou le laiton, opère de la manière suivante : l'objet à dorer est placé dans une dissolution d'or très-étendue, renfermée dans un cylindre de baudruche ou de vessie, plongeant dans un bocal de verre ou de faïence rem-

pli d'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique ou nitrique, dans laquelle se trouve une lame de zinc ayant la forme d'un cylindre creux entourant la vessie cylindrique. Ce cylindre est mis en communication au moyen d'un fil métallique, avec l'objet à dorer préalablement décapé, qui devient le pôle négatif. Cet objet ne doit être mis en contact avec la dissolution qu'autant que le zinc plonge dans l'eau acidulée; le courant résultant de la réaction de l'eau acidulée sur le zinc suffit pour décomposer la solution d'or. L'or se porte sur le métal qui plonge dans la dissolution, et y adhère plus ou moins fortement, tandis que le zinc se dissout : peu à peu il y a endosmose à travers la membrane, et l'or se précipite sur le zinc.

M. de la Rive a remarqué que plus le courant est faible, mieux l'opération réussit; par conséquent, il suffit de cinq ou six gouttes d'acide dans un verre d'eau de grandeur ordinaire. Pour dorer l'argent, il faut employer de préférence l'acide sulfurique qui ne noircit pas le métal lorsqu'il passe à travers le diaphragme, au bout d'un certain temps; quant au cuivre ou au laiton, il faut employer l'acide nitrique qui, en passant dans la solution d'or, décape la surface à dorer.

Il est inutile de donner au zinc une grande surface, car on peut, en le suspendant, l'enfoncer plus ou moins, et s'arrêter quand on s'aperçoit que le courant est trop fort. On juge de la force du courant par la quantité de gaz qui se dégage sur l'objet à dorer. L'opération marche bien quand le dégagement de gaz est très-faible.

M. de la Rive conseille d'employer le zinc distillé ou zinc pur, de préférence à celui du commerce, attendu qu'à surface égale, il donne un plus fort courant et n'est que faiblement attaqué par l'eau acidulée quand le circuit n'est pas fermé. Avec un faible courant, la dorure s'applique avec plus de facilité sur l'objet à dorer, et il suffit de le frotter avec un linge fin ou de la peau, pour lui donner tout l'éclat qu'il peut prendre. Quelquefois, pour obtenir le brillant, il faut employer le brunissoir. Décrivons avec plus de détails l'opération :

Après avoir attaché l'objet à dorer au fil d'argent ou de platine en communication avec le zinc, on trempe cet objet décapé bruni ou simplement adouci et lavé dans de l'eau acidulée, dans la dissolution d'or où on le laisse une ou deux minutes. On le trempe dans l'eau acidulée, on l'essuie avec un linge fin et on le frotte un peu fortement; on recommence ensuite par faire une immersion dans

l'eau acidulée, puis dans la dissolution d'or; on le retire, on le plonge de nouveau dans l'eau acidulée et on le frotte avec le linge; deux ou trois opérations suffisent quand la surface a été polie et brunie. Lorsque la surface a été seulement décapée, il faut cinq ou six immersions. Quant à la couleur de la dorure, M. de la Rive l'attribue au titre de l'or, et, suivant lui, elle est d'autant plus rouge que l'or renferme plus de cuivre; elle est plus rouge encore avec l'or parfaitement pur sur le laiton que sur l'argent; le titre de l'argent paraît influer sur la couleur de la dorure. Enfin, il a cru reconnaître que plus la dissolution d'or est étendue, moins la dorure est foncée.

La dissolution d'or doit être aussi neutre que possible, et étendue avec de l'eau distillée dans des proportions telles qu'il y ait 5 milligrammes d'or dans 1 centimètre cube de la dissolution.

Pour donner de suite une idée de la quantité d'or qui peut être déposée sur l'argent d'après le procédé de M. de la Rive, nous rapporterons l'une de ses expériences:

10 cuillers à café en argent ont été dorées avec 160 centimètres cubes de la dissolution, qui renfermait par conséquent 8 décigrammes d'or; la dissolution était loin d'être épuisée, et conservait sa couleur jaune. En supposant toutefois que les 10 cuillers eussent enlevé tout l'or, chaque cuiller aurait pris 80 milligrammes; et en portant l'or à 4 francs le gramme, chaque cuiller en aurait pris pour 32 centimes.

La dorure sur laiton, suivant M. de la Rive, paraît moins coûteuse et plus prompte, et n'a pas besoin d'une couche d'or aussi épaisse pour être à son ton.

Ce procédé présente plusieurs inconvénients : le premier est le peu d'adhérence de la dorure, car la condition de frotter pour faire adhérer les corpuscules d'or, montre que la dorure est due en partie à la pression. Dès lors, elle ne peut avoir une grande solidité.

Une partie de l'or est réduite par le zinc; en outre, les linges et la peau sont continuellement imprégnés de la dissolution, la vessie elle-même réduit l'or, en sorte qu'au bout de quelque temps il faut recueillir ces objets et les incinérer.

Ces inconvénients ont porté les praticiens à perfectionner un procédé appelé par son application à rendre de grands services à l'industrie. Ce qu'il restait à trouver, c'était une dissolution d'or meilleure que celle dont M. de la Rive avait fait usage, et une foule de faits de détail que le temps seul pouvait faire connaître.

M. Elkington est le premier qui ait signalé, comme préférables

à la dissolution de chlorure neutre d'or, les dissolutions d'aurate alcalin, de double cyanure d'or et de potassium, comme le constatent les dates de ses brevets, pris les 22 mars 1839 et 29 septembre 1840. Il opérait avec ces dissolutions dans l'appareil simple.

M. de Ruolz est venu ensuite, plusieurs mois après; mais, au lieu de l'appareil simple, il a fait usage d'une pile composée de plusieurs éléments. On lui doit plusieurs perfectionnements : le choix de différentes dissolutions toujours alcalisées, et une extension dudit procédé à l'application de l'argent, du platine, etc., sur les métaux. Parmi les dissolutions dont il a fait usage, nous citerons les suivantes: 1° le cyanure d'or dissous dans le cyanure simple de potassium; 2° le cyanure d'or dissous dans le cyano-ferrure jaune; 3° le cyanure d'or dissous dans le cyano-ferrure rouge; 4° le chlorure d'or dissous dans ces mêmes cyanures; 5° le chlorure double d'or et de potassium dissous dans le cyanure de potassium; 6° le chlorure double d'or et de sodium dissous dans la soude; 7° le sulfure d'or dissous dans le sulfure de potassium neutre.

M. de Ruolz avec ces dissolutions, à l'aide de la pile, est parvenu à dorer non-seulement le platine, l'argent, le cuivre rouge, le laiton, le bronze, etc., etc., mais encore l'étain, le maillechort, le fer, etc. On peut donner à la couche d'or le degré d'épaisseur que l'on veut; aussi a-t-on recouvert une capsule de laiton d'une couche suffisante de ce métal pour résister à l'action de l'acide sulfurique bouillant.

Avant d'indiquer les principales conditions à remplir quand on opère avec divers métaux, nous décrirons les différentes parties de l'opération de la dorure à la pile, telle qu'elle est pratiquée actuellement, opération qui se divise comme il suit :

Décapage ou préparation de la surface métallique;

Préparation de la dissolution;

Disposition des appareils;

Mise en couleur, poli et bruni.

Dérochage et décapage. Ces deux opérations sont analogues à celles que l'on fait subir aux pièces destinées à être dorées par immersion, et dont on a déjà parlé plus haut, page 202. Elles dépendent de la nature du métal à dorer. Pour le cuivre et le laiton, il faut dérocher et décaper aux acides; mais le passage au mat ou au brillant n'est pas nécessaire, car, en employant la pile, la pièce sort toujours du bain dorée mat, et ce n'est qu'ensuite, par la gratte-brosse et le brunissoir, qu'on lui donne le brillant et le bruni.

Souvent on amalgame le laiton en le plongeant, après le déca-

page, dans une dissolution étendue de protonitrate de mercure ; on lui fait subir cette préparation, principalement quand il s'agit de la dorure au trempé.

L'argent doit être déroché dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et décapé soit à sec, soit avec une lessive de potasse, mais non pas avec des acides.

Le maillechort demande à être décapé à sec avec de la ponce, ou bien avec une lessive de potasse. Mais il faut toujours l'amalgamer légèrement dans une solution étendue de protonitrate de mercure, si l'on veut avoir une adhérence assez forte entre le dépôt et le métal. Quant au fer, à l'étain et au plomb, on les recouvre préalablement de cuivre, puis ensuite on dore leur surface ainsi recouverte.

Dissolutions. Influence de la température. La dissolution employée a une grande influence. Comme on l'a vu plus haut, puisque le chlorure d'or seul donne un dépôt noir, tandis que les dissolutions alcalines permettent d'obtenir la nuance jaune que l'on désire. Les dissolutions qui donnent les meilleurs effets sont jusqu'ici les doubles cyanures. On emploie habituellement une dissolution formée par une partie de chlorure d'or dans un liquide contenant 2 parties de cyanure simple de potassium et 100 parties d'eau. Il ne faut pas que le cyanure soit en trop grande quantité, car l'or se dissoudrait à mesure que la précipitation aurait lieu.

On a proposé également d'autres dissolutions : ainsi les borates peuvent donner une bonne dorure (Becquerel) ; les hypophosphates sont encore dans le même cas (Roseleur). Les dissolutions qui servent pour la dorure par immersion ont été employées également par M. Elkington pour la dorure à la pile ; mais il est préférable de faire usage des cyanures.

Avec ces dissolutions, on peut opérer à froid ou à chaud. A froid, les bains peuvent servir pendant longtemps, surtout, ainsi qu'on le verra plus loin, avec l'électrode soluble positive en or. La chaleur active beaucoup l'opération, soit en rendant le liquide meilleur conducteur, soit par une action propre, en prédisposant les molécules métalliques à prendre l'état électrique en vertu duquel elles se placent les unes à côté des autres. Quand on emploie les cyanures pour la bijouterie, etc., on opère à 60 ou 80° ; mais alors on est obligé de recharger les bains de temps en temps en ajoutant du cyanure de potassium, car il y a perte de cyanogène par l'action électro-chimique. Quand on opère à froid comme dans la do-

rure du bronze des pendules, cette précaution n'est pas nécessaire.

Pour montrer combien la chaleur a d'influence sur les opérations, nous rapporterons une expérience faite avec une dissolution de borate, qui met bien cette action en évidence :

On dissout un gramme d'or dans l'eau régale, on évapore jusqu'à siccité, on dissout le chlorure d'or dans 100 grammes d'eau renfermant dix grammes de borate, et on fait bouillir pendant un quart d'heure; il se forme un précipité peu abondant. On laisse refroidir, la liqueur se trouble un peu, on filtre et on l'étend ensuite de deux ou trois fois son volume d'eau. Cette dissolution peut servir avec les appareils simples, mais il faut pour cela que le tampon d'argile soit très-mince; il vaut mieux cependant opérer avec un ou deux couples à courant constant, formés chacun d'une lame de zinc amalgamé et d'une lame de platine ou de cuivre platiné, fonctionnant avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. En employant un seul couple, la pièce de cuivre, à l'instant où elle est plongée dans la dissolution, se ternit; mais peu après elle s'éclaircit et prend une teinte rougeâtre, qu'elle conserve après la mise en couleur. En expérimentant avec deux couples, la dorure est terne; mise en couleur, elle acquiert le mat de pendule. La dissolution de chlorure d'or dans le chlorure de calcium rendu neutre par une addition de chaux, donne une dorure beaucoup moins belle que la précédente.

L'or se trouve, dans cette dissolution, à l'état de double borate d'or et de soude. Si l'on introduit cette dissolution dans les appareils électro-chimiques simples dont il va être question, et qu'on opère à la température ordinaire de 10 à 12°, la pièce à dorer ne tarde pas à noircir, puis elle prend une teinte légèrement rougeâtre; mais, si on laisse continuer l'opération jusqu'à ce que toute la dissolution soit décomposée, la pièce se trouve alors recouverte d'un précipité d'or, non adhérent, de couleur brunâtre, et qu'on enlève avec la plus grande facilité. Si l'on opère à 25°, et en général de 20 à 30°, le précipité n'est plus pulvérulent, mais bien adhérent. On voit par là qu'une élévation de température de 12 à 25° a suffi pour mettre en jeu la force d'agrégation, de manière à avoir une bonne dorure. L'expérience montre encore qu'il importe peu que la dissolution de sel marin dans laquelle se trouve le zinc éprouve des changements de température, car les effets sont à peu près les mêmes quand cette température reste stationnaire ou varie.

Ces résultats prouvent que, lorsqu'on essaye une dissolution d'or,

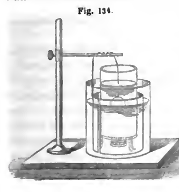
et qu'on n'obtient d'abord qu'un dépôt d'or peu adhérent à la température ordinaire, il faut élever successivement la température, pour savoir s'il n'existe pas un degré où l'adhérence est suffisante pour remplir le but que l'on se propose (Becquerel).

Disposition des appareils. Les appareils pour dorer peuvent être simples ou composés, c'est-à-dire que l'on peut employer immédiatement l'appareil simple dont nous nous sommes servis pour opérer la décomposition des sels métalliques, ou bien se servir de l'action de plusieurs couples à courant constant.

Appareils simples. Les appareils simples, dont la forme et la disposition peuvent varier à l'infini, se composent d'un seul couple voltaïque, dans lequel la pièce à recouvrir, qui est l'élément négatif, plonge dans la dissolution d'or, tandis que l'élément électro-positif, qui est une lame de zinc amalgamé ou non amalgamé, plonge dans l'eau salée ou acidulée par l'acide sulfurique; les deux dissolutions sont séparées l'une de l'autre par un diaphragme opposant le moins de résistance possible à la transmission du courant, et dont la nature dépend de celle de la dissolution.

Lorsque deux dissolutions de même nature, ayant même densité et ne différant l'une de l'autre qu'en ce que l'une renferme une très-petite quantité d'un composé qui ne se trouve pas dans l'autre, sont séparées par un diaphragme de toile, de terre à demi cuite, de porcelaine dégourdie ou d'argile humide, les phénomènes d'endosmose ne se manifestent qu'à un faible degré, et même n'ont lieu qu'après un certain laps de temps; mais lorsque la densité est différente, ainsi que les composés, le diaphragme doit être formé d'une couche d'argile suffisamment épaisse et humectée de l'une des dissolutions.

Fig. 134.



On prend une cloche en verre ayant à sa partie inférieure une large tubulure que l'on remplit de kaolin ou d'argile ordinaire, privé de calcaire, et retenu par une coiffe de linge fixée autour de la paroi extérieure de la tubulure à l'aide de fil; pour que le linge ne puisse tomber, il est nécessaire qu'il y ait une gorge à la tubulure. On place la tubulure de la cloche dans une ou-

verture pratiquée au milieu d'une planche, et on l'assujettit au moyen de coins en bois; la planche est supportée par trois pieds. La cloche est remplie avec la dissolution d'or, et on met le trépied ainsi que la cloche dans un seau de faïence ou autre, contenant une solution plus ou moins saturée de sel marin, avec la condition que les deux solutions soient à la même hauteur, afin d'éviter qu'une différence de pression ne tende à faire passer un liquide d'un vase dans un autre. On place dans le vase extérieur une lame de zinc, dans la cloche le corps à dorer, et on établit entre eux la communication avec un fil métallique. Quand l'épaisseur de la couche d'argile est de plusieurs centimètres, et qu'elle a été suffisamment tassée, on n'a pas à craindre d'endosmose, du moins d'une manière sensible dans l'espace de vingt-quatre heures.

Si l'on veut s'aider de l'action de la chaleur, on met le tout dans un vase rempli d'eau, que l'on place sur un fourneau, afin de chauffer au bain-marie.

On peut encore prendre pour diaphragmes des vases cylindriques en porcelaine dégourdie; mais les diaphragmes d'argile humide sont, dans tous les cas, préférables à ceux des vases en porcelaine dégourdie.

On peut encore adopter les dispositions suivantes: On prend un sac en toile à voile que l'on remplit à moitié ou aux deux tiers d'argile en pâte demi-liquide, et l'on introduit dedans un cylindre à minces parois en porcelaine dégourdie, de manière qu'il se trouve au milieu du sac et que l'argile vienne au niveau du diaphragme, dont le diamètre doit être assez grand pour que l'épaisseur de l'argile soit partout de 1 à 2 centimètres. On a ainsi tous les avantages d'un diaphragme cylindrique en argile, attendu que l'action est uniforme et qu'on n'a pas à craindre d'endosmose, du moins d'une manière assez sensible pour occasionner une perturbation dans l'opération de la dorure.

Pour que la dorure soit uniforme, c'est-à-dire que la couche d'or déposée soit sensiblement la même sur toutes les parties de la pièce, il faut ne pas placer celle-ci d'une manière quelconque par rapport au zinc. Supposons que l'on plonge dans une dissolution saline deux lames de platine en relation avec les deux pôles d'une pile, et que le courant exerce son action décomposante sur les parties constituantes de la dissolution, les parties acides se déposeront autour de la lame positive, mais en plus grande quantité sur la surface qui se trouve du côté de la lame négative que sur la face opposée; il en sera

de même des éléments alcalins relativement aux deux surfaces de la lame négative. Ce n'est pas tout, le dépôt sera plus considérable dans la partie inférieure et sur les bords que dans la partie supérieure. On peut remédier, à la vérité, à cet inconvénient, en retournant d'abord les lames, puis les renversant; mais cela ne suffit pas encore si cette manœuvre se fait à des intervalles un peu éloignés, car la pile fonctionnant continuellement, la dissolution sur laquelle on opère sera de moins en moins saturée, de sorte que pendant le même temps, il ne se sera pas formé un dépôt de même épaisseur sur les lames; on n'atteindrait donc pas l'uniformité désirable.

Lorsqu'on emploie un cylindre de porcelaine destiné à recevoir la dissolution d'or, et qu'on le plonge dans la solution d'eau salée, si on l'entoure d'un autre cylindre en zinc plongeant dans la solution et mis en communication avec la pièce à dorer, il est bien évident que tous les points de la surface de la pièce seront également soumis à l'action du courant. Pour que le dépôt d'or soit parfaitement uniforme, on n'aura plus qu'à renverser le plus souvent possible la pièce; on sera assuré de cette manière d'avoir une dorure aussi uniforme que possible.

Dans l'appareil où le cylindre en terre cuite est remplacé par une cloche en verre munie d'une tubulure remplie d'argile, l'action décomposante du courant n'est pas, à la vérité, aussi uniforme; mais si l'on opère comme ci-dessus, avec un cylindre de zinc qui entoure symétriquement la tubulure, les courants rayonnant de la surface de zinc à la pièce à dorer, on pourra régulariser l'action en retournant fréquemment la pièce.

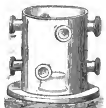
Si l'on veut agir en vertu d'actions très-lentes, afin de donner à la dorure des qualités qu'elle n'aurait pas sans cela, on opère de la manière suivante : on prend deux bocaux cylindriques en verre ou en faïence, de même hauteur et de diamètre différent, afin de pouvoir être placés l'un dans l'autre. Le bord supérieur du vase à plus petit diamètre est pourvu de plusieurs échancrures destinées à recevoir des tubes recourbés remplis d'argile, qui établissent la communication entre le liquide aurifère et l'eau salée contenue dans le vase le plus grand. Au moyen de cette disposition, le dépôt se fait uniformément sur la surface de la pièce à dorer, en ayant toujours l'attention de la renverser de temps à autre.

Si l'on veut se servir de deux vases séparés et ne pas les mettre l'un dans l'autre, il faut les prendre rectangulaires; de cette ma-

nière, les bords pouvant s'appliquer deux à deux l'un contre l'autre, il devient facile d'employer des tubes très-courts pour établir la communication entre eux.

L'appareil simple qui nous paraît réunir tous les avantages que l'on peut obtenir pour opérer en vertu d'action lentes, est représenté fig. 135; il se compose d'un cylindre en porcelaine, muni de tubulures qui dépassent d'un centimètre environ les deux surfaces concentriques. Ces tubulures, dont les extrémités portent chacune une petite gorge, sont remplies d'argile humide, et coiffées avec du linge fixé avec un fil enroulé dans la gorge.

Fig. 135.



Ce cylindre est placé sur un trépied dans un autre vase de porcelaine que l'on chauffe au bain-marie. La dissolution d'or est mise dans le cylindre, et le liquide actif dans le vase avec un cylindre de zinc amalgamé entourant de toutes parts le premier. Cette disposition permet d'obtenir des effets uniformes sur les pièces à dorer.

Les fils de cuivre qui servent à établir la communication entre le cylindre de zinc et les objets à dorer reposent sur un cercle en bois évidé, porté par trois pieds, et placé au-dessus du bain d'or.

On objecte à l'emploi des appareils simples, lorsqu'il s'agit de métaux précieux, qu'une portion du sel métallique traverse toujours plus ou moins la cloison perméable, et va se réduire sur le zinc dont il recouvre peu à peu la surface, en sorte qu'au bout d'un certain temps l'action oxydante de l'eau salée ou acide devient insensible, et le courant cesse. Cela est vrai; mais néanmoins on évite en grande partie cet inconvénient en prenant un diaphragme suffisamment épais. Une couche de 2 à 3 centimètres d'argile pure, suffisamment mouillée par l'eau salée, ne laisse passer que très-peu de la dissolution dans l'espace de vingt-quatre heures.

On a reproché aux diaphragmes en général qu'une portion du sel d'or se réduit dans l'intérieur de la cloison, ce qui introduit autant de centres d'action qui finissent par obstruer celle-ci en partie ; on croit également que, quelle que soit l'épaisseur que l'on donne à la cloison en argile, il pourrait se faire qu'avec le temps il passât de la dissolution d'or dans la dissolution où est le zinc. Mais il y a un moyen très-simple d'éviter le dépôt du métal sur le zinc : il suffit de placer en dehors du diaphragme, çà et là sur la toile qui ferme la tubulure, des fragments de zinc perforés, et de les retenir avec une

autre toile; au moyen de cette disposition, le zinc interposé décomposera les petites quantités de dissolution d'or à mesure qu'elles passeront à travers le diaphragme.

L'objection la plus sérieuse qu'on puisse faire contre l'appareil simple est qu'on n'a pas toujours au même degré de saturation la solution métallique sur laquelle on opère. Le seul moyen d'y parer, serait de placer dans la partie supérieure du liquide des cristaux du sel employé, dont la dissolution successive remplacerait le sel réduit; mais on conçoit que cela ne saurait avoir lieu avec les sels d'or et les sels très-déliquescents, toutes les fois surtout qu'on opère avec des dissolutions non concentrées. Ce qu'il y a mieux à faire dans cette circonstance est de calculer par des pesées la quantité d'or enlevée dans un certain temps, et de remplacer immédiatement la quantité de métal enlevée par une quantité de sel correspondante. Pendant toute la durée de l'opération, on n'aura pas à la vérité une dissolution au même degré de saturation; mais, si la quantité d'or en dissolution est considérable relativement à celle qui est décomposée dans un temps donné, on se trouvera dans les conditions les plus favorables pour l'industrie, qui ne recherche pas cette précision qu'exigent les expériences délicates.

Quant à la diminution du courant résultant des produits qui recouvrent le zinc, si l'on emploie le zinc amalgamé, on n'a besoin que de l'essuyer de temps en temps pour enlever les alliages; si le zinc n'est pas amalgamé, il faut de toute nécessité le décaper pour mettre la surface au vif.

Quelquefois, quand il ne s'agit que de dorer des pièces d'une très-petite dimension, on peut se servir d'une méthode encore plus simple : il suffit de mettre en contact une lame de zinc avec l'objet à dorer, et de les plonger ensemble dans une dissolution d'or. L'opération se fait dans un vase de grès ou de verre, en chauffant la dissolution d'or même jusqu'à la température de l'ébullition, lorsqu'on veut avoir une bonne dorure. On place sur le vase une barre de bois à laquelle est assujettie une lame de zinc recourbée, dont les deux extrémités seulement viennent toucher la dissolution; l'objet à dorer est mis en contact avec la lame avant son immersion, et, aussitôt qu'elle a lieu, il ne tarde pas à se dorer. Il est nécessaire de temps à autre de nettoyer les extrémités immergées de la lame de zinc, pour enlever l'or précipité, et ajouter une nouvelle dissolution d'or.

L'argent, le maillechort, le cuivre, le laiton, se recouvrent ainsi

d'une très-belle dorure, mais particulièrement les deux premiers. M. Frankenstein, qui s'est particulièrement occupé de ce genre de dorure, a remarqué que l'acier et le fer se dorent assez bien par ce moyen, surtout quand ils ont été plongés dans de l'acide nitrique étendu d'eau, puis ensuite décapés.

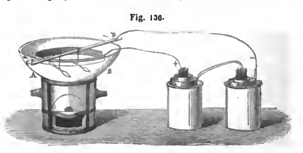
Pour obtenir, dans la dorure de l'argent et du maillechort, les différentes teintes que prend l'or en se combinant en diverses proportions avec le cuivre, il suffit de mettre les objets soumis à l'expérience, pendant un temps plus ou moins prolongé, en contact avec un fil de cuivre, sans pour cela interrompre le contact avec le zinc; on peut encore, et cela est préférable, ajouter à la solution d'or une quantité plus ou moins faible d'une dissolution de cuivre.

M. Frankenstein a encore reconnu qu'il valait mieux préparer la dissolution avec le chlorure d'or, le carbonate de potasse ou de soude, le sel marin et l'eau, qu'avec le cyanure de potassium, comme il a été dit précédemment, parce que, suivant lui, la dorure est plus belle.

Appareils composés. On appelle ainsi les appareils formés par la réunion d'une pile composée d'un ou de plusieurs couples à courant constant, et du vase où se trouve la dissolution d'or dans laquelle plongent, d'une part, la pièce à dorer qui communique avec le pôle négatif; de l'autre, un morceau ou une lame d'or en relation avec le pôle positif. Cette lame fournit à la dissolution la même quantité d'or qui lui est enlevée par la pièce, puisqu'il se reforme la même quantité de cyanure d'or que celle qui est décomposée (voir page 26), pourvu toutefois que l'intensité du courant ne soit pas suffisante pour séparer les éléments du cyanogène, surtout quand on opère à chaud : quand cela a lieu, on ajoute du cyanure au bout d'un certain temps.

On peut employer dans la dorure à la pile la disposition suivante :

Fig. 136.



Le vase AB, contenant la dissolution d'or, est placé sur un fourneau, afin de pouvoir élever la température, si l'on veut opérer à chaud. Une tige en cuivre ou en laiton CD repose sur le bord du vase, et est destinée à soutenir avec des crochets les objets à dorer. Une lame d'or servant d'électrode positive soluble entoure le vase en touchant aux parois intérieures. La pile composée de 1, 2, ou d'un plus grand nombre d'éléments, suivant la grandeur des pièces à dorer et leur nombre, est placée à une certaine distance. Le fil positif communique à un fil d'or attaché à la lame d'or; quant au fil négatif, il est simplement mis en relation avec la tige CD de cuivre; la communication métallique entre cette tige et les pièces à dorer se fait par l'intermédiaire des crochets.

Les couples à courant constant ont été décrits, tome Ier, page 219; si l'on n'a pas besoin d'une grande force, les couples à sulfate de cuivre doivent être employés.

On peut se servir également, comme source électrique, d'une machine magnéto-électrique analogue à celles qui seront décrites dans le troisième volume; cet emploi est surtout commode dans une usine où l'on embranche sur un arbre mû par une machine à vapeur une courroie en cuir qui met la machine en mouvement, et donne une source constante d'électricité.

L'emploi des appareils composés offre de grands avantages, parmi lesquels nous citerons celui d'augmenter à volonté l'intensité du courant pour faire adhérer plus ou moins tel ou tel métal sur un métal quelconque. Avec l'appareil simple, on y parvient également; mais on ne peut jamais avoir une intensité d'action aussi considérable que celle qui est obtenue en employant plusieurs couples.

On peut par ce procédé augmenter à volonté l'épaisseur de la dorure, et même estimer à chaque instant la quantité d'or qui se dépose sur les pièces; il suffit de peser de temps à autre l'électrode positive d'or, pour en déduire d'après la perte de poids, la quantité d'or déposée sur les pièces en contact avec le pôle négatif.

On doit ajouter aussi que la méthode de dorure à la pile, quels que soient les appareils, permet de garantir certaines parties des pièces à dorer, en se servant d'un vernis quelconque, et de ne déposer de l'or que sur les parties découvertes.

Mise en couleur. Poli et bruni. Quant à la préparation des pièces après la dorure à la pile, elle est, à peu de chose près, la même qu'après la dorure au trempé (voir page 207). Après avoir lavé et séché à la sciure de bois chaude, il faut gratte-brosser et brunir. On doit

seulement remarquer que dans la dorure à la pile, quand la couche est un peu épaisse, le dépôt est toujours mat; il est donc nécessaire de donner une dernière façon aux pièces qui sortent du bain.

Adhérence des dépôts électro-chimiques sur les pièces métalliques. Après avoir décrit les procédés employés pour la dorure, il est utile de revenir sur quelques questions relatives à l'adhérence des métaux, questions qui intéressent également les dépôts des autres métaux en couche mince.

La première condition à remplir pour avoir une bonne dorure est la parfaite adhérence de l'or sur la surface qu'il recouvre. On a vu qu'il fallait mettre en première ligne l'absence de la couche d'air qui revêt ordinairement la surface des corps, condition que l'on remplit en chauffant les corps ou en frottant les surfaces, quand elles sont bien polies, avec une solution de potasse ou avec de l'acide nitrique étendu.

On a fait intervenir le mode de cristallisation entre les deux corps, lequel doit être le plus semblable possible, pour que l'adhérence soit très-grande. On s'est fondé pour cela sur ce fait, que des dépôts successifs d'un même métal adhèrent d'autant moins ensemble, que l'un des dépôts présente une cristallisation à gros grains, et l'autre une cristallisation à petits cristaux. On observe ce fait dans d'autres circonstances : par exemple, dans le traitement électro-chimique des minerais d'argent, de cuivre et de plomb, il arrive souvent que les dépôts de ces métaux adhèrent d'autant plus que les dissolutions sont plus étendues et le courant plus faible. Dans la dorure électro-chimique, on a remarqué un effet semblable; malheureusement on ne peut mettre en pratique les moyens employés, car il faut à l'industrie célérité et économie: l'économie s'y trouverait, mais non la célérité. Quoi qu'il en soit, on tire de ce fait une conséquence utile : c'est qu'en employant un courant énergique et une dissolution étendue, on perd en adhérence, et par suite en qualité. Or que se passe-t-il dans les deux cas? Lorsque le dépôt métallique s'opère lentement, les molécules cristallisent sans trouble dans les interstices moléculaires du corps qu'il recouvre; tandis que, lorsque la force augmente en intensité, la cristallisation devient de plus en plus tumultueuse, confuse, et le dépôt finit par ne plus être composé que de parties qui n'ont que peu ou point d'adhérence entre elles. Nous dirons encore que lorsque les deux corps sont dissemblables, et que l'un d'eux ne doit former qu'un dépôt très-mince sur l'autre, l'adhérence, toutes cho-

ses égales d'ailleurs, est d'autant plus forte que le corps recouvert présente une surface plus rugueuse.

Voyons ce qui se passe dans l'action électro-chimique : lorsque les éléments de deux corps sont à l'état naissant, ils se trouvent dans l'état le plus favorable pour se combiner ensemble. Or, pour nous, l'état naissant n'est autre qu'un état électrique différent pour chaque élément hétérogène, et en vertu duquel la combinaison s'effectue aussitôt. Si donc on communique à deux corps hétérogènes en présence, et dont les molécules de l'un d'eux soient à l'état libre, les états électriques en question, ils se combineront, si toutefois la force d'agrégation ne s'y oppose pas; dans le cas contraire, ils devront adhérer fortement l'un à l'autre, c'est-à-dire que la force d'agrégation sera exaltée au plus haut degré, pourvu toutefois que les surfaces soient décapées au vif.

On ne peut dire que dans la dorure électro-chimique il y ait combinaison au contact, quoique cependant l'action du courant ait mis ces deux corps dans l'état électrique convenable pour que cette combinaison s'effectue parce que les molécules ne sont pas libres d'agir. Il se produit tout simplement un effet d'agrégation, de cohésion, qui peut toujours être vaincu par des forces physiques, puisqu'il arrive quelquefois qu'on enlève en feuilles l'or déposé, ce qui ne saurait avoir lieu s'il y avait combinaison. En raison de cela, plus la couche de métal déposé est considérable, s'il y a seulement adhérence, plus la différence de dilatabilité entre le métal qui reçoit le dépôt et le dépôt lui-même est grande, plus les variations de température tendent à les séparer l'un de l'autre, parce que la résultante des effets de dilatation est d'autant plus considérable que la quantité de matière déposée est plus grande.

Concluons de là que, lorsque l'adhérence est faible, il faut donner peu d'épaisseur à la couche d'or. Mais comme l'état rugueux de la surface exerce une grande influence sur l'adhérence, nous devons en conclure que le décapage est la préparation qui doit être prise d'abord en considération. En effet, le décapage consiste à plonger les pièces de cuivre, avant leur immersion dans le bain d'or, dans un ou plusieurs mélanges d'acides concentrés ou étendus, puis dans plusieurs eaux de lavage, afin d'enlever tous les corps qui se trouvent à leur surface; en même temps l'action des acides, en corrodant les surfaces, les recouvre d'aspérités qui facilitent nécessairement la dorure; mais il se passe toujours quelques secondes entre la sortie des pièces de la dernière eau et de

leur immersion dans le bain d'or; il n'en faut pas davantage pour que la pièce s'irise, et éprouve par conséquent un commencement d'oxydation. Ainsi, il peut arriver que le dépôt d'or ne s'effectue pas, rigoureusement parlant, sur la surface du métal, mais bien sur une pellicule d'oxyde excessivement mince. Le décapage par voie humide, quoiqu'en rendant les surfaces rugueuses, n'est donc pas celui qui met les surfaces métalliques dans l'état le plus convenable pour que l'adhérence soit la plus grande possible; le décapage par voie sèche n'a pas le même inconvénient, en ce qu'il permet de mettre à nu les surfaces tout en les recouvrant d'aspérités; en outre, on n'a pas à craindre une altération aussi immédiate que lorsqu'elles sont humides. Malheureusement il y a une infinité de cas, et c'est le plus grand nombre, où il ne peut être employé, entre autres lorsqu'il s'agit de dorer des objets de bijouterie; et lors même qu'il pourrait être employé, le temps qu'il exigerait serait une dépense tellement onéreuse, que l'industrie ne pourrait l'employer; il faut donc presque toujours employer le décapage par voie humide. On évite en partie l'inconvénient que nous venons d'indiquer en opérant rapidement.

L'emploi du mercure, dont nous avons déjà fait mention page 213, lève entièrement cette difficulté; ce métal, servant d'intermédiaire entre le cuivre et l'or ou l'argent, détermine leur combinaison au contact, de sorte que l'adhérence est à son maximum. Entrons dans quelques détails à cet égard :

M. d'Arcet, qui s'est occupé avec succès de tout ce qui concerne l'art du doreur, a indiqué, il y a longtemps, que, pour se préserver des effets délétères du gaz nitreux, il était convenable de tremper dans une dissolution étendue de protonitrate de mercure les pièces décapées destinées à être dorées au mercure. Par ce moyen, il devient plus facile d'appliquer ensuite l'or sur les pièces déjà amalgamées. M. Elkington, dans son brevet pour la dorure au trempé, a conseillé également l'usage du protonitrate de mercure dans ce mode de dorure; mais il pense qu'il suffit d'une seule immersion dans une dissolution très-étendue de ce sel, et d'un lavage avant de plonger dans le bain bouillant d'or; par ce moyen la surface du cuivre n'est qu'amalgamée imparfaitement. Ce n'est pas ainsi qu'on doit employer le nitrate de mercure : il faut plonger les pièces préalablement décapées dans une dissolution qui renferme suffisamment de ce sel pour les blanchir, les laver à grande eau, puis les frotter avec une peau très-douce pour bien étendre le mercure, et

recommencer l'immersion jusqu'à ce que ce métal soit également réparti sur la surface. Dans cet état, les pièces sont disposées à recevoir une bonne dorure électro-chimique ayant un aspect mat.

Présentons quelques considérations sur les causes physiques qui donnent aux pièces dorées ces deux aspects, parce qu'il sera plus facile ensuite d'adopter la marche à suivre pour obtenir immédiatement le mat ou le brillant. Le poli d'une surface consiste dans la faculté qu'elle possède de réfléchir régulièrement la lumière, ce qui exige que cette surface soit composée de particules disposées toutes de la même manière, c'est-à-dire ayant leurs facettes supérieures placées dans le même plan.

Le mat, au contraire, paraît être le résultat de la réflexion irrégulière de la lumière, condition qui est remplie lorsque la surface est recouverte d'une infinité de petites aspérités dont les facettes sont dirigées dans toutes sortes de directions. Il résulte de là que les objets extérieurs sont réfléchis par cette surface plus ou moins confusément. Il y a absence d'image quand les particules sont disposées le plus irrégulièrement possible.

Cela posé, quand on soumet une surface métallique, polie ou mate, à l'action uniforme d'un courant électrique dans une dissolution convenable, afin de la recouvrir d'une couche excessivement mince d'or, d'argent ou d'un autre métal, il est bien évident que l'état primitif de la surface ne sera pas changé sensiblement, puisque, dans le premier cas, celui où la surface est polie, toutes les lamelles situées régulièrement seront chacune recouvertes d'une couche qui, en raison de sa faible épaisseur, ne changera pas l'état moléculaire primitif. Dans le deuxième cas, c'est-à-dire avec la surface mate, les inégalités conserveront encore leur même relation, car il n'y a pas de motif pour que cette situation soit changée. On comprend parfaitement que cet état de choses ne puisse subsister qu'autant que le dépôt est excessivement mince; car, du moment qu'il devient un peu plus épais, la surface arrive toujours au mat, ainsi qu'on l'a déjà dit plus haut.

Il est facile d'expliquer comment la dorure électro-chimique sur cuivre, quand la couche d'or est très-mince, finit par s'altérer çà et là, au contact de l'air humide. Si l'on met en digestion une pièce dorée dans de l'acide nitrique étendu afin d'éviter une action tumultueuse, le cuivre est dissous peu à peu, et il reste un réseau qui a l'apparence d'une gaze; les objets dorés sont donc recouverts d'un semblable réseau, et, si on les laisse dans un lieu humide, ils doivent

être attaqués avec le temps, de même qu'ils l'ont été dans l'expérience précédente par l'acide nitrique étendu. L'effet doit être beaucoup plus rapide que si le cuivre était seul, puisque la surface est couverte partout de couples voltaïques or et cuivre, dont l'action active continuellement l'oxydation du cuivre. On n'a pas autant à craindre le même inconvénient en suivant la marche que nous indiquons, car on peut dorer plus uniformément la surface du cuivre; et si la couche est épaisse, comme on peut l'obtenir avec le procédé électrique, on a toutes les garanties nécessaires pour assurer l'inaltérabilité du métal recouvert. Il ne faut jamais perdre de vue que, dans l'application de l'or sur le cuivre, ou d'un métal sur un autre métal, il faut toujours réunir deux conditions, adhérence et épaisseur suffisante de la couche déposée, pour que les influences atmosphériques n'exercent pas leur action sur le métal, à travers les interstices sans nombre que laissent entre elles les particules du métal déposé.

Nous citerons encore une expérience pour montrer l'influence qu'exerce l'état de la surface sur l'aspect de la dorure :

Que l'on prenne une lame de cuivre parfaitement décapée et brillante, et qu'on la plonge dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou autre, le brillant se perdra peu à peu par suite d'une légère oxydation, et la surface deviendra plus ou moins terne. Si l'on retire la lame aussitôt ce commencement d'altération, et que l'on applique dessus la dorure, on obtient un mat d'autant plus rembruni que la surface l'est davantage; ainsi l'on peut avoir toutes les nuances désirables en oxydant plus ou moins la surface. Un œil exercé peut saisir avec justesse la teinte que doit avoir une pièce en cuivre pour recevoir tel ou tel aspect.

Lorsqu'on décompose électro-chimiquement une dissolution métallique au moyen de deux lames de métal non oxydables qui plongent dedans, le métal tenu en dissolution se dépose sur la lame négative, tantôt à l'état pulvérulent, tantôt dans un tel état d'agrégation qu'il adhère plus ou moins fortement à la lame, de telle sorte que l'aspect du précipité change avec l'état d'agrégation des particules. Quelquefois même il s'établit çà et là des centres d'action où se forment des cristaux qui peuvent acquérir un certain volume. Nous avons déjà indiqué d'une manière générale les causes qui concourent à la production des effets; mais nous allons maintenant rapporter des expériences qui feront mieux sentir l'importance de ces causes.

Supposons que l'on décompose une dissolution neutre de chlo-

rure d'or très-étendu, avec un seul élément à courant constant et deux lames de platine. La lame négative ne tardera pas à se recouvrir d'un précipité purpurin peu adhérent; il en est de même en substituant à la lame de platine une lame de cuivre; par conséquent on ne peut dire que l'effet produit dans ce dernier cas soit dû à la réaction du cuivre sur la solution. Pour obtenir l'adhérence sur le platine, on peut augmenter le nombre des éléments, comme on le verra ci-après, ou bien ne se servir que d'un seul élément; mais alors il faut substituer à la lame de platine positive un fil très-fin de même métal de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre environ. La lame négative de platine, au lieu de se couvrir d'un précipité brunâtre, se dore très-bien. En opérant ainsi on fait varier l'intensité du courant électrique, et on obtient les mêmes effets que donnerait une pile composée d'un certain nombre d'éléments.

Passons à une autre série d'expériences propres à éclairer la question qui nous occupe. Supposons que l'on opère sur une dissolution un peu étendue de chlorure d'or, rendue aussi neutre que possible par la chaux caustique, avec 5 éléments à courant constant, et que du côté négatif soit une lame de cuivre décapée, et du côté positif une lame de platine. Si l'on élève la température de la dissolution de 20 à 30°, la lame de cuivre se noircit à l'instant où l'on ferme le circuit. Avec 4 éléments, le précipité est un peu moins noirâtre; enfin, avec un seul élément, on obtient une dorure mate légèrement verdâtre, et qui, après la mise en couleur, produit un assez bon effet. Cette expérience montre qu'en variant l'intensité du courant dans des limites assez restreintes, on peut passer d'un dépôt tumultueux à un dépôt adhérant qui produit une bonne dorure. Ce qu'il y a de particulier dans ce cas-ci, c'est que le courant le plus fort, qui quelquefois donne une bonne dorure, produit au contraire la plus mauvaise.

En opérant avec un seul couple très-actif, il arrive quelquefois que la lame négative ou la pièce à dorer devient noire; mais il suffit de prendre un second vase semblable au premier, de le remplir d'eau au niveau de la dissolution, et de les faire communiquer par une mèche d'asbeste ou de coton, ou, mieux encore, avec un tube recourbé rempli d'argile, puis de plonger la lame positive dans le second vase, pour voir reparaître la dorure, surtout si l'on substitue à la lame de platine un fil de même métal ayant un petit diamètre. On conçoit que cette disposition n'a d'autre but que de diminuer la quantité d'électricité fournie dans un temps donné, et d'opérer par

conséquent avec un courant moins intense. Avec ce mode d'expérimentation, on peut suivre pour ainsi dire pas à pas les effets qui résultent de la relation existant entre l'intensité du courant et l'état moléculaire correspondant du précipité, lequel état passe successivement, et par des nuances souvent insensibles, du noir brunâtre au noir purpurin, au brun, au rouge, à la dorure rouge, rouge jaunâtre, et enfin à la dorure jaune, qui est la plus parfaite, c'est-à-dire celle dont l'adhérence est la plus grande. Il résulte de là que la dorure qui a un aspect rougeâtre n'est pas celle qui offre le plus de solidité. Les résultats précédents doivent être appréciés par tous ceux qui s'occupent de l'application des métaux sur d'autres métaux au moyen des forces électriques.

Dorure des métaux autres que le cuivre. S'il s'agit de l'argent, il faut d'abord dérocher et décaper l'objet sur lequel on opère. Le dérochage et le décapage de l'argent se font de la manière suivante : on fait rougir la pièce et on la plonge dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. La surface est alors d'un beau blanc mat. Il faut bien se garder de faire chauffer l'argent dans un fourneau en contact avec des charbons qui renfermeraient un sulfure alcalin, car il noircirait. Les pièces ainsi préparées reçoivent une belle dorure mate. Pour avoir le décapage brillant, et par suite la dorure brillante quand la couche d'or déposée est mince, il faut frotter la surface préparée comme ci-dessus avec de la poudre très-fine de pierre ponce que l'on étend sur de la peau, en évitant toutefois l'emploi de corps gras, puis avec du rouge d'Angleterre. En général, le décapage de l'argent ne doit pas s'opérer comme celui du laiton et du cuivre; on se borne à l'emploi de dissolutions alcalines, ou bien au nettoyage de la pièce à sec.

Les bijoux en filigrane d'argent se dorent parfaitement dans les appareils simples, en les faisant séjourner préalablement pendant quelques instants dans de l'acide sulfurique chauffé à 50°. Les effets de dorure sont d'autant plus beaux que l'action est plus lente.

Le fer peut être préparé de diverses manières pour recevoir la dorure. La première consiste à recouvrir le métal d'une couche très-mince de cuivre, ainsi qu'on le verra plus loin, et à dorer ensuite comme sur ce métal; c'est celle qui est généralement adoptée.

La seconde manière est bonne quand elle est bien exécutée : les pièces, après avoir été frottées avec de la poudre de pierre ponce, sans l'intermédiaire de corps gras, sont plongées dans de l'acide sulfurique concentré, pour enlever l'oxyde qui peut se trouver à la

surface, puis dans une solution chaude de potasse caustique pour enlever l'acide et les corps gras qui peuvent s'y trouver; on plonge ensuite dans le bain d'or, en fermant immédiatement le circuit. Pour que la pièce se dore bien, il faut plus ou moins de temps, suivant l'intensité du courant.

La troisième préparation consiste à déposer du mercure sur la surface du fer de manière à l'amalgamer. Au premier abord, on serait porté à considérer la chose comme impossible, vu le peu d'affinité des deux métaux l'un pour l'autre; mais quelques essais ont prouvé qu'il n'en est pas ainsi. Voici comment on procède à cette opération : on décape dans l'acide sulfurique et la potasse; après quoi on plonge dans une dissolution étendue de protonitrate de mercure, contenant moitié environ de nitrate de cuivre; on lave, on étend avec la peau ou l'on gratte-brosse, si l'on veut avoir le brillant; ensuite on procède à la dorure comme pour les autres métaux.

Le maillechort (alliage de nickel, de cuivre et de zinc) se dore très-bien en suivant les prescriptions suivantes : on commence par décaper avec de la ponce très-fine, on brosse, et l'on plonge pendant quelques instants dans une dissolution très-étendue de protonitrate de mercure, pour amalgamer la surface; on lave et on procède à la dorure. Quant à la dorure du plomb, de l'étain, etc., on la fait après un cuivrage préalable obtenu ainsi qu'on le verra ci-après.

Nous mentionnerons, à propos de la dorure, les essais de MM. Depouilly frères pour déposer l'or sur la soie, les étoffes, etc.

Argenture. Les développements dans lesquels nous sommes entrés, relativement à la dorure, s'appliquent au dépôt électro-chimique avec adhérence d'un métal quelconque sur un autre métal; les règles qui régissent ces dépôts sont absolument les mêmes, et l'on peut opérer avec les appareils simples ou avec les appareils composés; nous n'avons donc rien à ajouter à cet égard. Ce qu'il faut connaître, ce sont les dissolutions qui, comme pour la dorure, doivent être alcalines.

Avant l'emploi des procédés galvaniques, on argentait le cuivre et le laiton par l'application de feuilles d'argent, ou bien à l'aide de l'argenture au pouce et au bouillitoire. Dans l'argenture au pouce, on appliquait avec frottement une poudre composée de 1 partie d'argent en poudre, 2 de sel marin et 2 de tartrate de potasse. Le bouillitoire consistait en un blanchiment obtenu en plongeant les pièces pendant quelque temps dans l'eau bouillante renfermant une petite quantité d'un mélange de 2 parties de chlorure d'argent, 72

de sel marin, 72 de sulfate de zinc, 1 d'acide arsénieux et 1 de nitre. Mais actuellement l'argenture à la pile est si simple qu'on a renoncé à tout autre mode d'application de ce métal.

Il faut opérer avec le double cyanure d'argent et de potassium préparé avec le nitrate d'argent et le cyanure de potassium, comme on l'a fait pour avoir le double cyanure d'or. Le bain se compose de 1 gramme de cyanure d'argent sec, dissous dans 100 grammes d'eau contenant 2 grammes de cyanure de potassium. On opère en général à froid. Lorsqu'on fait usage des cyano-ferrures pour préparer les bains, on trouve que c'est toujours le double cyanure d'argent et de potassium en dissolution qui donne lieu à l'argenture électro-chimique.

M. Frankeinstein prépare ainsi un bain d'argent pouvant servir à l'argenture : il prend 1 partie de chlorure d'argent, 5 parties de cyanure de potassium dissous dans l'eau, 5 parties de carbonate de potasse, 2 parties d'eau salée, 5 parties d'ammoniaque et 5 parties d'eau. Ce mélange est soumis à la chaleur pendant 45 ou 50 minutes, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore; on décante, et alors la liqueur est bonne à argenter. On a proposé de se servir d'autres dissolutions d'argent, mais les cyanures doivent être préférés.

L'argent s'applique facilement sur l'or, le platine, l'étain, le fer et l'acier, et particulièrement sur le cuivre. On peut déposer sur une capsule de ce métal une couche d'argent, suffisamment épaisse pour qu'elle résiste à la fusion de la potasse hydratée. Ce que nous avons dit, en traitant de la dorure, relativement à la nécessité d'amalgamer la surface des objets, concerne également l'argenture, qui est d'autant meilleure que cette opération a été faite préalablement; l'argenture sur étain ne peut être réellement bonne qu'à cette condition. Le maillechort reçoit très-bien l'argenture; mais, comme l'a observé M. Pechiney, pour qu'elle soit parfaitement adhérente, il faut préalablement amalgamer les pièces destinées à être recouvertes. La plupart des couverts que l'on emploie aujourd'hui à la place d'argenterie sont en maillechort argenté de cette manière.

L'argenture électro-chimique a besoin d'une préparation en sortant du bain, pour ne pas s'altérer sous l'influence de la lumière. On ne peut la mettre en couleur à la manière de la dorure, attendu que l'argent serait enlevé. M. Mourey a montré que l'on parvenait à enlever le sous-cyanure d'argent qui se déposait sur les objets

en même temps que l'argent, et leur donnait une teinte jaune au bout de peu de jours, en les plongeant à plusieurs reprises dans une solution de borax et les chauffant suffisamment pour décomposer le sous-cyanure. Après avoir été lavés et séchés, ces objets sont parfaitement blancs, et conservent leur éclat tant qu'on ne les expose pas à des émanations sulfureuses.

L'argent, comme l'or, s'applique à l'aide de l'électricité, en poids proportionnels à la durée des immersions, sans que la nature du métal qu'on argente exerce une influence quelconque ; ce qui doit toujours avoir lieu quand ce métal n'est pas attaqué directement par la dissolution d'argent. On fait usage d'une électrode positive en argent dont la diminution de poids indique la quantité de métal déposé sur la pièce qui reçoit l'argenture.

L'argenture électro-chimique a été appliquée à la fabrication du plaqué par M. Belfield-Lefèvre. Voici en quoi consiste le procédé dont il a fait usage :

On commence d'abord par préparer une plaque de laiton parfaitement polie, sur laquelle on précipite électro-chimiquement une couche d'argent pur, homogène et uniforme, dont on varie à volonté l'épaisseur, selon le titre que l'on veut donner au plaqué; puis sur cette couche d'argent on en précipite une autre de cuivre. Lorsque celle-ci a acquis une épaisseur suffisante pour offrir une masse résistante qui permette de l'employer aux mêmes usages que le plaqué, alors la plaque de doublé est détachée de la plaque métallique sur laquelle elle a été formée.

Si le principe est simple, son application n'est pas sans difficulté; et en effet la première condition à remplir est que la couche d'argent déposée sur la plaque de laiton ne contracte pas d'adhérence avec elle et reproduise parfaitement le poli de la surface; il faut ensuite que le dépôt d'argent soit toujours identique dans son épaisseur et son état moléculaire, pendant un temps quelconque, afin qu'on puisse connaître à un instant déterminé l'épaisseur de la couche d'argent; il faut que le cuivre déposé se combine, pour ainsi dire, avec l'argent qu'il recouvre, et qu'il ait toutes les qualités physiques nécessaires pour être travaillé au marteau, et être employé aux mêmes usages que le plaqué ordinaire; enfin il est nécessaire que le procédé du plaqué galvanoplastique, afin de pouvoir lutter avantageusement avec le procédé employé pour la fabrication du plaqué ordinaire, soit facile, expéditif et économique; cette dernière condition n'a pas encore été remplie.

On a également appliqué l'argenture à la production du plaqué, mais en se bornant à argenter d'un côté des lames de cuivre planées. Pour obtenir ce résultat, on applique les lames deux par deux l'une sur l'autre par une de leurs faces, sans garantir les faces en contact avec un vernis. L'argent ne se dépose que sur les surfaces extérieures de chaque couple de lames, et par conséquent d'un seul côté.

Cuivrage. Le cuivrage électro-chimique s'applique à la tôle, à la fonte, au plomb, et même à d'autres métaux. On emploie, comme pour la dorure et l'argenture, les doubles cyanures alcalins et de cuivre. A cet effet, on dissout le cyanure de cuivre dans le cyanure de potassium. Le cuivrage avec cette dissolution demande plus de temps que la dorure et l'argenture. Il faut mettre plus de cyanure comparativement que pour la dorure et l'argenture; on emploie 1 partie de cyanure de cuivre, 10 ou 12 de cyanure de potassium, et 100 eau; on opère à chaud de préférence. D'après les principes indiqués dans ce livre, l'électrode positive soluble doit être en cuivre, afin de maintenir le bain soumis à l'action de l'électricité au même degré de concentration.

Le cuivre peut être appliqué non-seulement sur le fer, la fonte et d'autres métaux, mais encore sur des substances non conductrices, en les recouvrant préalablement de plombagine qu'on fait adhérer au moyen du frottement ou avec un vernis.

Platinage. Le platine peut être déposé par voie galvanique, mais en opérant d'une manière particulière. D'abord on peut déposer une légère couche de ce métal au trempé, en plongeant des objets en cuivre ou en laiton bien décapées dans une solution étendue de double chlorure de potassium et de platine, à la température de 60° ou 80°. Mais la couche ainsi déposée est très-légère (Becquerel).

M. de Ruoltz a employé le double chlorure de potassium et de platine dissous dans la potasse caustique.

MM. Lanaux et Roseleur sont parvenus à obtenir le platinage en employant la méthode d'opération suivante :

On prend 750 grammes de phosphate de soude ou 400 grammes de pyrophosphate de la même base; on fait dissoudre dans 15 litres d'eau ordinaire et on filtre. D'un autre côté, on prend 15 grammes de chlorure de platine bien évaporé pour le priver d'acide autant que possible, on fait dissoudre dans 200 grammes d'eau distillée, et on précipite à l'état de phosphate double de platine et d'ammoniaque au

moyen de 160 grammes de cette base. On verse ce précipité et le liquide qui surnage dans le phosphate dissous précédemment, on fait bouillir pendant quatre heures; l'ammoniaque se dégage, le bain, d'alcalin qu'il était, devient fortement acide, la liqueur perd sa couleur jaune, et peut alors être employée avec succès pour le dépôt de platine. Lorsque, par un usage trop prolongé, le bain est devenu trop acide, on peut le ramener à la neutralité au moyen de la soude ou de ses carbonates, sans que pour cela la blancheur et l'adhérence du métal soient altérées. On peut également faire un bain de platinage par un mélange de pyrophosphate et d'hyposulfite de soude; mais, outre que le dépôt est moins blanc, il demande, pour s'effectuer, une pile plus forte, et par conséquent une plus grande dépense d'électricité.

L'iodure double de platine et de potassium a donné également d'assez bons résultats; mais les sels qui conviennent le mieux sont ceux à base de soude ou d'ammoniaque, surtout lorsqu'ils sont associés.

Dépôts de différents métaux. Le plombage du fer, celui de la tôle et de tous les métaux, s'opère au moyen d'une dissolution d'oxyde de plomb dans la potasse, en suivant le même mode d'expérimentation que ci-dessus.

L'étamage du cuivre, du laiton, du fer, de la fonte, se fait également avec une dissolution d'oxyde d'étain dans la potasse, ou avec la dissolution employée dans l'étamage des épingles, page 198, et que l'on forme en dissolvant de l'étain dans la crème de tartre. Un appareil simple suffit pour opérer le dépôt de l'étain; mais, quand on soumet du zinc à l'expérience, il faut employer l'action de plusieurs couples.

Les dépôts de cobalt et de nickel s'effectuent d'après les mêmes procédés, toujours avec des dissolutions alcalines. La surface recouverte de cobalt prend à peu près l'aspect du platine. Nous ne parlons pas de leurs applications aux arts, attendu que peu d'essais ont encore été faits à ce sujet.

Le zincage du fer est également très-facile à obtenir à l'aide de l'action chimique de l'électricité; cette opération avait occupé M. Sorel, qui avait recouvert de zinc des lames de tôle, en employant le sulfate de zinc et l'appareil simple, avant que M. de Ruolz ne communiquât le résultat de ses expériences à l'Académie des sciences. La dissolution d'oxyde de zinc dans la potasse est employée aussi avec succès pour cette opération.

Dans l'opération du zincage ordinaire, qui consiste à plonger le fer, préalablement décapé, dans un bain de zinc fondu, à peu près comme on étame la tôle, le zinc s'allie au fer, avec lequel il forme un alliage cassant, réparti inégalement sur la surface qui est déformée. Par conséquent cette opération ne peut être appliquée aux objets d'art qui doivent conserver leur forme; il n'en est pas de même du zincage que l'on obtient au moyen de l'électricité, dont l'action régulière, quand elle est dirigée convenablement, permet de déposer sur les surfaces des corps une couche métallique uniforme. On voit combien on a d'avantages dans les arts à employer une force dont on peut varier l'intensité à chaque instant, ce qu'on ne saurait faire avec les affinités.

Alliages. Bronzage électro-chimique. Il ne suffit pas de déposer des métaux sur d'autres métaux plus oxydables pour les préserver de l'action des agents extérieurs, il serait encore nécessaire de les recouvrir d'alliages de diverse nature, ordinairement moins altérables que les métaux dont ils dérivent, à cause d'une plus forte densité, indiquant une plus grande cohésion entre les molécules. Cette question a été abordée par plusieurs personnes, mais n'a pas encore été résolue complétement, en raison de l'influence qu'exercent les masses sur l'action décomposante d'un courant qui traverse un mélange de plusieurs dissolutions métalliques. On a vu page 41 dans quelles proportions doivent êtres mélangés ensemble le nitrate de cuivre et le nitrate d'argent, pour que le dépôt électro-chimique soit composé de parties atomiques égales d'argent et de cuivre; ainsi, quand il se trouve dans une quantité d'eau donnée une partie atomique de nitrate d'argent et quatre-vingt-six de nitrate de cuivre, on obtient, avec un courant d'une intensité donnée, pour produits de la décomposition électro-chimique, une partie d'argent et une partie de cuivre. Avec un autre courant, ce rapport ne serait plus le même.

Aussi, quand on a un mélange de deux sels métalliques dans une dissolution traversée par un courant électrique, la décomposition ne se fait pas en proportion des sels dissous; elle dépend de la facilité de décomposition des sels, de leurs proportions relatives, et de la force du courant. En suivant la marche que nous indiquons, M. de Ruolz a vérifié de nouveau le résultat que nous avons déjà cité, et a reconnu que pour avoir, par exemple, un alliage composé de quatre-vingt-dix parties de cuivre et dix d'étain, il faut employer une dissolution contenant ces deux métaux, dans

des proportions toutes différentes; nous répéterons encore que ces proportions varient suivant l'intensité du courant, ce qui ne permet pas de donner rigoureusement les proportions de ces sels pour un courant d'une intensité quelconque.

M. de Ruolz, pour avoir l'alliage de bronze des bouches à feu renfermant 10 à 20 p. °/₀ d'étain, a opéré avec une pile à courant constant, dont il n'a pas fait connaître la force, et une dissolution dont voici la composition: on prend 5,000 parties d'eau; on y fait dissoudre assez de cyanure de potassium pour marquer 4° au pèse-sel, la température étant de + 25° c.; on fait également dissoudre dans cette liqueur, à une température de + 50 à 60°, trente parties de cyanure de cuivre sec; puis on ajoute au mélange, à la même température, dix parties de bioxyde d'étain; une portion de l'étain réduit à l'état métallique apparaîtra sous forme d'une poudre noire; le reste se dissoudra, non pas (telle est du moins notre pensée) à l'état de cyanure double, mais à l'état de stannate de potasse, à la faveur de l'excès d'alcali contenu dans la solution de cyanure de potassium. Nous avons vu des pièces de fer bronzées au moyen de cette dissolution, qui avaient un aspect satisfaisant.

Cependant une des difficultés qui se présentent ici consiste en ce que les proportions changent à mesure que le dépôt s'opère; pour éviter cet inconvénient on est dans l'habitude d'opérer avec un vase un peu grand, et en prenant pour électrode positive soluble une lame d'un alliage semblable au dépôt que l'on forme au pôle négatif. Malgré ces précautions, le problème n'a été résolu que pour le dépôt des couches minces; quand on a voulu appliquer ces principes aux dépôts en couches épaisses, on n'a obtenu que des lames cassantes.

On se sert avec avantage de dépôts de laiton en couches minces à la surface des objets en cuivre, pour donner un aspect de bronze aux différentes pièces métalliques; après ce dépôt préalable, on frotte la surface avec un mélange d'une dissolution étendue de sulfhydrate d'ammoniaque, de peroxyde de fer et de plombagine. On donne ainsi un ton foncé de bronze aux pièces de cuivre rouge, principalement aux objets provenant de dépôts galvanoplastiques.

M. Heeren donne les proportions suivantes comme ayant parfaitement réussi :

Sulfate de cuivre......	1	partie.
Eau...............	4	»
Sulfate de zinc.......	8	»

Eau................	16	parties.
Cyanure de potassium..	18	»
Eau................	36	»

On fait dissoudre séparément chaque sel dans la proportion d'eau prescrite, et on mélange les dissolutions; il se forme un précipité que l'on fait dissoudre, soit par l'agitation seule, soit en ajoutant un peu de cyanure de potassium; au reste, le liquide peut, sans danger, conserver un léger trouble; après avoir ajouté 250 parties d'eau distillée, on emploie une pile composée de deux éléments de Bunsen. On fait chauffer le bain à l'ébullition, et on emploie pour pôle positif une lame de laiton; les deux pièces métalliques peuvent être placées très-près.

Le dépôt se forme vite, si la température est élevée; au bout de peu de minutes, il s'est produit une couche de laiton dont l'épaisseur augmente rapidement.

MM. Brunel, Bisson et Gaugain ont substitué aux cyanures une dissolution dans l'eau, composée de :

500	parties	de carbonate de potasse,
20	id.	de chlorure de cuivre,
40	id.	de sulfate de zinc,
250	id.	d'azotate d'ammoniaque.

Pour avoir le bronze, on substitue au sulfate de zinc un sel d'étain. A l'aide de ces dissolutions, on recouvre avec facilité de laiton ou de bronze le fer, la fonte, l'acier, le plomb, le zinc, l'étain et les alliages de ces métaux, soit entre eux, soit avec le bismuth et l'antimoine, après un décapage préalable dépendant de la nature du métal. On opère à froid; la pièce à recouvrir est mise en communication avec le pôle négatif d'une pile Bunsen, en prenant pour lame positive décomposante une plaque de laiton ou de bronze.

Quand il s'agit de recouvrir de grandes surfaces, l'expérience a prouvé qu'il fallait augmenter, non pas les dimensions des couples, mais bien leur nombre, c'est-à-dire donner plus d'intensité au courant.

Mais jusqu'ici, dans l'art du bronzage électro-chimique, on a préféré se servir des cyanures, et opérer le laitonage avant de noircir certaines parties de la surface par le sulfhydrate d'ammoniaque pour arriver au ton voulu. Quand on opère ainsi, il faut produire un bronzage clair; car la couleur de la surface se fonce toujours avec le temps.

CHAPITRE II.

Dépôts des oxydes en couches minces.

Peroxydes de plomb et de fer. Si l'application des métaux sur d'autres métaux plus oxydables, pour préserver ceux-ci de l'influence des agents atmosphériques, occupe depuis longtemps les esprits, et si l'on a obtenu des résultats satisfaisants dans certains cas, quels ne seraient pas ces avantages si l'on substituait aux métaux moins oxydables des oxydes inaltérables, tels que les peroxydes de plomb et de fer, surtout ce dernier, qui est tellement fixe qu'il résiste à l'action de température très-élevées. Cette question peut être résolue aujourd'hui à l'aide des appareils précédemment décrits, et en suivant à peu près le même mode d'expérimentation que pour obtenir les peroxydes anhydre et hydraté de plomb (page 130). Mais, avant d'indiquer comment il faut opérer, nous rappellerons que dans les expériences faites par l'un de nous pour recueillir tout le plomb et le manganèse qui se trouvaient dans une dissolution, sans qu'il en restât aucune trace (voir page 134), le peroxyde de chacun de ces deux métaux se déposait sur la lame positive en couches formées de parties peu cohérentes, et n'ayant aucune adhérence avec cette lame, qui devait être de platine ou d'or, pour éviter de faire naître de nouvelles réactions. Pour résoudre la question qui nous occupe dans ce moment, il faut que le dépôt de peroxyde soit adhérent, non point seulement sur l'or, le platine ou l'argent, qui n'ont pas besoin d'être préservés, mais bien sur le cuivre, le fer et autres métaux d'un emploi plus usuel, et qui sont exposés souvent à toutes les influences atmosphériques. Il n'y a que les dissolutions des oxydes dans les alcalis qui puissent remplir ce but. Or, parmi les oxydes que dissout la potasse, et qui peuvent passer à un degré d'oxydation supérieur, condition indispensable pour opérer le dépôt, nous citerons le protoxyde de plomb, le protoxyde d'étain et l'oxyde de chrome, et pour

l'ammoniaque, le protoxyde de fer, le protoxyde de cuivre, l'oxyde d'argent, les protoxydes de nickel, de cobalt, etc.; mais il ne peut être question que des peroxydes insolubles, et nous ne nous occupons seulement ici que de la dissolution du protoxyde de plomb dans la potasse, et de celle du protoxyde de fer dans l'ammoniaque, afin de bien mettre en évidence le principe de la fixation avec adhérence des oxydes sur les métaux, et montrer la marche à suivre, pour l'appliquer à d'autres oxydes.

Commençons par la dissolution potassique de plomb :

On a dissous dans un ballon 200 grammes de potasse caustique dans deux litres d'eau distillée, on y a ajouté 150 grammes de litharge. On a fait bouillir pendant une demi-heure; on a laissé reposer la dissolution; après quoi, on a pris un cylindre en porcelaine dégourdie, rempli de la dissolution étendue de son volume d'eau. Le cylindre a été plongé dans un bocal contenant de l'eau acidulée par environ $\frac{1}{20}$ de son poids d'acide nitrique, dans laquelle plongeait une lame de platine communiquant avec le pôle négatif d'un couple voltaïque ordinaire à courant constant; le pôle positif était en relation avec la pièce à recouvrir de protoxyde : supposons une lame de fer, et voyons ce qui arrive. La lame décapée à sec, adoucie à la lime et à la ponce, a été plongée dans la dissolution; il s'est dégagé aussitôt une grande quantité d'hydrogène sur la lame de platine, par suite de la décomposition de l'eau et de l'acide nitrique. L'oxygène en se rendant au pôle positif, au lieu d'oxyder le fer, a changé en peroxyde le protoxyde de plomb, qui, attiré par le même pôle en raison de son état positif, s'est déposé sur le fer et y a adhéré. Quelques minutes ont suffi pour que la lame soit recouverte de peroxyde de plomb, de couleur noire ayant une légère teinte brunâtre. La pièce retirée, lavée et séchée à la sciure, a supporté le poli au rouge d'Angleterre; la surface a pris alors un aspect noir plombeux d'un assez vif éclat.

Une lame de cuivre substituée à la lame de fer a présenté les mêmes effets de couleur; l'adhérence a été un peu moins forte. Sur l'argent, le plaqué, surtout sur les objets dont la surface est légèrement rugueuse, couverte d'aspérités, l'adhérence nous a paru plus forte, et les pièces ont supporté le bruni à la sanguine. La couleur est noir de jayet. Des feuilles découpées ont été préparées de cette manière, et les nervures ont été brunies sans qu'on ait détaché le peroxyde. Un petit buste en laiton recouvert de peroxyde de plomb et bruni a présenté l'aspect d'un joli bronze. Après quelque temps

d'expérience, la surface métallique se recouvre d'un précipité de peroxyde de plomb, qui a peu d'adhérence et dont l'effet est tel qu'il a le reflet d'un beau velours noir. Tant qu'il se dégage du gaz hydrogène sur la lame de platine, l'opération marche bien; quand le dégagement cesse, l'action électro-chimique est diminuée ou a tout à fait cessé. Pour savoir à quoi s'en tenir à cet égard, on plonge la lame de platine dans de l'acide nitrique pour décaper sa surface, et l'on cherche dans le couple voltaïque la cause du ralentissement de l'action décomposante du courant. Si l'on n'en trouve pas, c'est une preuve que la couche d'oxyde déposé a acquis assez d'épaisseur pour ne plus permettre au courant de passer. Dans ce cas, il faut arrêter l'opération.

Le fer se recouvre facilement de peroxyde de plomb. On a voulu voir jusqu'à quel point il était possible d'en déposer sur un canon de pistolet dont la surface avait été décapée à la lime et à la ponce; les résultats ont été aussi satisfaisants qu'il était permis de l'espérer ; la surface du canon a pris sous la peau et le rouge d'Angleterre un éclat assez brillant. On n'a pas encore entrepris des recherches pour savoir jusqu'à quel point il était possible de garantir de l'influence des agents extérieurs les canons d'armes à feu et divers objets en fer d'un usage habituel.

On a vu plus haut que la surface du fer prenait un aspect noir; si l'action dure peu de temps, la couleur du précipité est jaune d'ocre, couleur qui se fonce de plus en plus, et à laquelle on peut donner un autre ton, comme on le verra plus loin.

Le moyen le plus simple de préparer la dissolution ammoniacale de fer, qui doit être aussi placée dans un apparcil semblable à celui qui a été décrit précédemment, est de faire à chaud une dissolution de protosulfate de fer, de la placer, afin de lui enlever l'air qu'elle renferme, sous une cloche dans laquelle on fait le vide, et de la conserver ensuite dans un bocal fermé à l'émeri : on met une certaine quantité de cette dissolution dans le cylindre de porcelaine, et l'on verse dedans de l'ammoniaque également privée d'air, en quantité un peu plus que suffisante pour dissoudre le protoxyde de fer. On y plonge de suite, après décapage préalable, la pièce à recouvrir, qui est mise en communication avec le pôle positif du couple; l'on agite avec un tube la dissolution, et l'on ferme le cylindre pour la soustraire à l'action de l'oxygène de l'air qui tendrait à faire passer le protoxyde à l'état de peroxyde. Malgré toutes ces précautions, il se dépose toujours de l'oxyde vert dont la

formation est impossible à éviter. En opérant comme nous venons de l'indiquer, dès que le circuit est fermé, il y a dégagement d'hydrogène sur la lame de platine, et l'oxygène, en se rendant sur la pièce à recouvrir dans la solution ammoniacale, peroxyde le fer qui se dépose avec adhérence. En effet, le protoxyde de fer, jouant le rôle d'acide par rapport à l'alcali, est attiré par la pièce qui est à l'état positif, et y adhère, par la même raison que l'or, dans la dorure, adhère au cuivre qui est négatif. Mais tous les métaux ne sont pas aptes à recevoir de semblables dépôts; ceux dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque doivent en être exclus, attendu que l'oxygène qui est transporté oxyde non-seulement le peroxyde de fer, mais encore le métal qui forme l'électrode positive; nous citerons pour exemple le cuivre. Avec ce métal, une grande partie de l'oxygène, étant employée à oxyder le cuivre, ne peut réagir sur le protoxyde de fer; mais il n'en est pas de même à l'égard du fer et de l'acier, qui se recouvrent d'une couche adhérente de peroxyde de fer. Quelques minutes suffisent pour donner au dépôt une couleur brun-rouge ayant un peu l'aspect du cuivre précipité. Le dépôt prend le poli, frotté avec la peau et le rouge d'Angleterre. Quand la surface a été préparée convenablement, c'est-à-dire bien décapée à sec, puis par l'acide sulfurique concentré et la potasse caustique, le dépôt peut être bruni à l'acier. Un canon de pistolet, un outil en acier et divers objets ont été recouverts de peroxyde avec un égal succès.

La couleur brun-rouge du dépôt est toujours la même quand la lame reste peu de temps immergée; mais, si la durée est plus grande, il se produit des effets de couleur que nous allons décrire, parce qu'ils ont des rapports avec les différentes teintes que prend le peroxyde de fer quand il est plus ou moins calciné. On sait que le sulfate de fer donne par la calcination une belle couleur rouge qui devient plus foncée quand il provient du persulfate de fer, et une teinte brun-noirâtre quand il est préparé au moyen du deutonitrate de fer; tandis qu'avec le protonitrate, à une calcination modérée, on a une couleur violette foncée que les peintres appellent violet de mars : si on pousse le feu trop loin, on obtient la couleur rouge ordinaire du peroxyde. On ne peut attribuer ces jeux de couleur à la composition chimique de l'oxyde, puisque la quantité d'oxygène est la même dans tous les oxydes. On ne voit donc que l'arrangement moléculaire qui puisse en rendre raison; mais ce n'est là encore qu'une supposition; or on retrouve ces mêmes teintes dans

l'application du peroxyde de fer sur le fer ou l'acier, en opérant à l'aide d'un seul couple à courant constant fonctionnant avec de l'eau modérément acidulée. Dans les premiers instants, ce dépôt a la couleur rouge; sa teinte se fonce de plus en plus, et, au bout de plusieurs heures, elle a la teinte violette foncée qui constitue le violet de mars des peintres. Avec deux ou trois couples, elle tourne peu à peu au noir; l'adhérence du peroxyde diminue, et il arrive un point où le dépôt est tout à fait noir, et où l'adhérence est à peu près nulle.

Tous ces effets sont dus à la diminution successive dans l'intensité du courant, par suite de l'épaisseur qu'acquiert la couche de peroxyde qui ne conduit pas, ou du moins qui conduit très-mal l'électricité, aussitôt que toute la surface de fer est recouverte. Les dépôts rouges sont inaltérables à l'air, tandis que les dépôts très-foncés s'hydratent peu à peu, et se changent en hydrate de peroxyde de fer n'ayant plus de cohérence. Or que se passe-t-il en continuant l'opération? Il y a superposition de nouveaux dépôts et transport d'une plus grande quantité d'oxygène; c'est donc à ces deux causes qu'il faut attribuer non-seulement les changements de couleur, mais encore les changements dans l'état d'agrégation des parties déposées. Il pourrait bien se faire que tous ces dépôts colorés, ayant le même aspect que les peroxydes obtenus par la calcination, fussent des combinaisons de peroxyde et de protoxyde, qui ne se formeraient que quelque temps après les premiers dépôts, et dont l'existence ne serait que de courte durée, par suite de leur hydratation.

Ces observations doivent être prises en considération par les personnes qui s'occuperont de l'application aux arts du principe que nous venons de faire connaître; mais, comme le dépôt rouge se forme en peu d'instants, il sera facile d'éviter les composés noirs qui ont peu ou point d'adhérence, et qui paraissent se former quand il n'y a plus que peu de protoxyde de fer en dissolution dans l'ammoniaque.

Jusqu'ici il n'a point été question de la température, ou du moins les expériences sont censées avoir été faites à la température ambiante; mais si l'on opère à 25° environ, comme nous l'avons fait plusieurs fois, les dépôts ont plus de fixité, soit parce que la dilatation qu'éprouvent les parties permet aux molécules de peroxyde de se déposer plus facilement dans les interstices superficiels, soit parce que la force d'agrégation a plus d'énergie à cette température. On conçoit très-bien comment il faut opérer pour varier les

teintes. On peut, par exemple, déposer sur l'or, l'argent, des couches plus ou moins épaisses de peroxyde, et obtenir ainsi des tons agréables. Il est probable que d'autres oxydes pourront être déposés sur les métaux en suivant la même méthode.

On a opéré avec un bocal rempli d'eau acidulée, dans lequel plongeait le diaphragme renfermant la dissolution alcaline. Ne serait-il pas possible de se passer du diaphragme et d'opérer immédiatement dans la solution alcaline, en prenant un nombre suffisant de couples à courant constant? Cela présenterait quelques difficultés, par la raison toute simple qu'une partie du métal se déposerait sur la lame négative, de manière que la dissolution ne renfermerait bientôt plus de métal. A la vérité, cet inconvénient existe, mais à un moindre degré, dans l'appareil simple, par suite des effets d'endosmose qui transportent de l'oxyde de plomb dans l'eau acidulée. On pourrait y remédier en grande partie en ne se servant que d'un seul liquide : dans ce cas on mettrait dans le bocal la même dissolution alcaline, moins l'oxyde, que celle qui se trouve dans le diaphragme ; mais alors il faudrait un plus grand nombre de couples, parce que l'on n'aurait plus un liquide aussi facilement décomposable que l'acide nitrique pour fournir de l'oxygène.

Nous croyons devoir indiquer quelques précautions à prendre à l'égard de la préparation de la dissolution ammoniacale de protoxyde de fer, afin que celle-ci soit très-claire. On met dans un bocal qui ferme à l'émeri de l'ammoniaque aussi concentrée que possible, et l'on verse dedans du protosulfate de fer privé d'air, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité ; on bouche, on laisse opérer le dépôt, et l'on a une dissolution de fer aussi claire que possible, que l'on peut conserver ainsi pendant quelque temps.

Tout porte à croire que l'on pourra appliquer aux arts les procédés que nous venons d'indiquer, pour déposer les peroxydes de plomb et de fer sur les métaux d'un usage journalier, afin de les préserver de toute altération de la part des agents atmosphériques, dépôts qui ne peuvent manquer, du reste, de produire de bons effets en raison de l'inaltérabilité de ces oxydes, surtout du peroxyde de fer (Becquerel).

Dépôt du peroxyde de plomb sur les métaux avec coloration. Le dépôt des couches très-minces de peroxyde de plomb sur certains métaux permet d'obtenir des teintes aussi variées et nous pouvons dire aussi riches et aussi éclatantes que celles que nous présentent les ailes des papillons des régions tropicales. Les pièces

qui reçoivent ces teintes acquièrent d'autant plus d'éclat qu'elles ont été frottées préalablement davantage avec la peau et le rouge d'Angleterre; le bruni, rendant la surface plus brillante, détermine la réflexion d'une plus grande quantité de lumière, en sorte que l'éclat des couleurs en est rehaussé.

Avant de faire connaître comment et sur quels métaux ces effets sont produits, nous entrerons dans quelques détails sur ce qui se passe dans la fixation des oxydes. Nous avons posé en principe, dans le chapitre précédent, que, tel est l'état de la surface du métal, tel est l'état de la dorure : c'est-à-dire que si la surface est brillante, la dorure est brillante; si elle est mate, la dorure est mate. Or, dans le cas actuel, le dépôt de peroxyde ayant lieu sur un métal électro-positif, l'influence de la surface ne saurait se manifester quand le métal est oxydable, puisque l'oxygène tendrait sans cesse à modifier cet état. Nous ne pouvons donc opérer que sur l'or, le cuivre doré, l'argent, le plaqué, et en général sur les surfaces conductrices, inaltérables ou peu altérables, auxquelles on donne avant le dépôt l'aspect mat ou brillant.

D'un autre côté, rappelons les effets des anneaux colorés, produits par des lames minces, lesquels vont recevoir ici une nouvelle application. Un corps diaphane quelconque réduit en lames suffisamment minces paraît coloré des nuances les plus vives et les plus variées. On en a un exemple dans les boules de verre soufflées à la lampe, et dans les bulles de savon qui nous présentent des couleurs très-vives et changeantes comme celles du plumage de quelques oiseaux. Les corps opaques réduits en lames également très-minces produisent des effets semblables, puisqu'elles sont alors douées de la transparence; il en est encore de même quand ces couches sont déposées sur des corps opaques. C'est à une cause semblable qu'il faut attribuer les nuances diverses que prennent les matières polies, comme le fer et l'acier, par l'action simultanée de la chaleur et de l'oxygène de l'air; action qui fait naître des pellicules d'oxyde très-minces jouissant des propriétés des lames minces. Les teintes variant avec l'épaisseur, il s'ensuit que si elle n'est pas la même dans la lame, celle-ci doit nous présenter les couleurs relatives aux différentes épaisseurs. Les couleurs changent également suivant l'obliquité sous laquelle on la regarde, puisque l'épaisseur de la couche change en même temps.

Afin que les personnes qui voudront s'occuper de la coloration des objets d'or et d'argent se rendent bien compte des effets pro-

16.

duits, nous allons rappeler succinctement les principaux phénomènes des anneaux colorés. Voici comment on les observe : on fixe un plan de verre sur une surface convexe ; on voit ordinairement une tache blanche centrale ou colorée, autour de laquelle viennent se grouper des anneaux diversement colorés. Vient-on à presser le plan sur la lentille, sans changer la position de l'œil, la tache centrale change de couleur, à mesure que la couche d'air interposée devient plus mince ; enfin il arrive un instant où la tache centrale devient noire.

En examinant avec attention la composition des anneaux, on reconnaît que l'ordre de succession des couleurs pour la lumière blanche est toujours le même, quelle que soit la nature du verre.

1er anneau ou 1er ordre des couleurs :

Noir, bleu très-pâle, blanc vif, jaune, orangé, rouge.

2e anneau ou 2e ordre :

Pourpre sombre, ou plutôt violet, bleu, vert (jaunâtre), beau jaune, rouge cramoisi.

3e anneau : pourpre, bleu, vert de pré vif, jaune brillant, rose, cramoisi.

4e anneau : vert (terne et bleuâtre), rose pâle et jaunâtre rouge.

5e anneau : vert pâle et bleuâtre, blanc, rose.

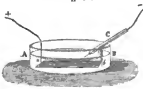
6e anneau : vert pâle et bleuâtre, rose pâle.

7e anneau : vert très-pâle et bleuâtre, rose très-pâle.

Au delà, l'œil le plus exercé ne peut distinguer des couleurs. On peut se faire une idée de la nuance de la couche quand on pense que l'épaisseur de la couche d'air correspondant à l'anneau du premier ordre ne dépasse guère $\frac{1}{10000}$ de millimètre d'épaisseur.

Pour recouvrir les surfaces métalliques d'un dépôt de peroxyde de plomb, qui présente des teintes aussi vives que celles des lames minces, on opère comme il suit : on attache l'objet ou la surface à colorer *ab* au pôle positif d'une pile de 2 ou 3 éléments à acide nitrique, et on la plonge dans le vase AB contenant la dissolution d'oxyde de plomb dans la potasse indiquée plus haut ; puis on prend à la main un fil de platine C communiquant avec le pôle négatif, et on le promène dans le liquide à une certaine distance de la lame. Aussitôt le dépôt commence et présente les couleurs successives des lames minces.

Fig. 137.



Quand on a dépassé le point nécessaire, ou que la surface n'est pas convenable, on lave la lame dans une dissolution étendue d'acide acétique qui fait disparaître le dépôt de peroxyde de plomb, et la surface est aussi nette qu'avant l'opération, et prête à recevoir une nouvelle couche d'oxyde.

Si la lame horizontale *ab* est assez large, et que le fil négatif soit très-près de sa partie centrale, il se forme sur sa surface une série d'anneaux colorés de nuances très-vives due à ce que le dépôt a une épaisseur variable du centre à la circonférence. Ce sont des anneaux de ce genre qui avaient été obtenus par Nohili avec d'autres dissolutions; mais, en tenant le fil négatif un peu loin de la lame, la surface de celle-ci se colore d'une manière uniforme, le dépôt ayant lieu à peu près de la même manière.

Les premières couches déposées de peroxyde, étant excessivement minces, jouissent nécessairement des propriétés des lames minces, et présentent conséquemment le phénomène des anneaux colorés; les couleurs se succèdent effectivement dans le même ordre que dans les anneaux colorés, mais des anneaux colorés vus par transmission (E. Becquerel); seulement dans les premiers instants elles sont modifiées par celle de l'or. Mais, si la surface métallique sur laquelle ce dépôt a lieu est brillante ou mate, les effets de couleur seront nécessairement différents, car les couches déposées, étant transparentes, permettent aux rayons qui pénètrent d'être réfléchis ou diffusés par la surface.

Occupons-nous de ce qui se passe avec des objets en or parfaitement polis. On prend pour bain métallique une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse, et pour appareil décomposant celui précédemment décrit, fonctionnant avec un couple ou deux à courant constant; tous les effets de couleur qu'offrent les anneaux colorés sont produits en peu d'instants.

Soient des petites boules en cuivre doré, munies d'une tige mince pour y adapter le fil conducteur positif; on commence d'abord par les frotter sur la peau de chamois, avec du rouge d'Angleterre, pour leur donner le plus beau brillant possible; après quoi on les plonge dans un bain bouillant de potasse caustique pour enlever les corps étrangers que la préparation mécanique a déposés sur leur surface; en un mot, les surfaces doivent être décapées de la même manière que pour la dorure. Cela fait, on procède au dépôt des couches de peroxyde; on voit apparaître successivement les couleurs des anneaux colorés, en commençant par le rouge, altéré

par la couleur de l'or. Il faut avoir l'attention, après l'opération, de laver à grande eau pour enlever la potasse qui, sans cela, réagirait sur le peroxyde et le décomposerait; c'est ce qui arrive quand on colore de petites sphères creuses qui retiennent de la dissolution potassique. On évite cet inconvénient en séchant à la sciure de bois.

On conçoit parfaitement que ce mode de coloration ne peut servir que pour de petits objets, si l'on veut que la teinte soit uniforme; aussi doit-on agir sur des pièces isolées, que l'on monte ensuite pour former des objets d'ornement ou de parure.

La coloration commençant toujours par se manifester dans les parties extrêmes des électrodes, il est quelquefois convenable de toucher en différentes parties les objets que l'on a plongés dans la dissolution plombique, en les tenant entre les branches d'une pince en bois, avec l'extrémité d'un fil de platine en relation avec le pôle positif. En variant les points de contact, on finit par colorer les objets d'une manière uniforme ou diversement, suivant le goût de l'expérimentateur. On peut encore prendre l'objet entre les branches d'une pince en fer, en relation avec le pôle positif, et le plonger dans la dissolution pendant le temps nécessaire pour que la coloration soit produite.

Les couches de peroxyde déposées adhèrent tellement aux surfaces, qu'elles résistent au bruni; mais il y a là seulement adhérence et non combinaison. Il n'en est pas de même probablement du dépôt de peroxyde de fer sur du fer, parce qu'il y a combinaison de protoxyde de fer qui se forme à chaque instant, avec le peroxyde de fer provenant de la combinaison du protoxyde dissous dans l'ammoniaque et de l'oxygène.

Si l'on veut obtenir des teintes uniformes sur une lame d'or en employant le peroxyde de plomb, il faut disposer l'appareil pour que cette lame soit parallèle à l'électrode négative, afin que tous les points de la lame reçoivent la même action électro-chimique. On y parvient facilement en employant, comme électrode négative, une pointe de platine obtenue, comme le représente la figure 137, en plaçant un fil dans un tube de verre, de façon que l'extrémité seule soit hors du tube; on promène alors le tube comme un pinceau à une certaine distance des objets attachés au pôle positif.

On colore de cette manière d'une nuance uniforme, mais variable de teinte avec l'épaisseur de la couche de peroxyde, les objets en or, en cuivre, en maillechort; les teintes que l'on peut obtenir sont

des teintes rouges, violettes, jaunes et vertes excessivement vives, surtout celles qui correspondent aux anneaux colorés du deuxième ordre. Pour avoir des teintes bleues, il faut platiner préalablement les pièces de cuivre au trempé (voir page 232), puis les colorer ensuite; alors le platine, qui est peut-être oxydé dans cette opération, donne des teintes bleuâtres, dont les nuances à un certain moment sont extrêmement vives.

Ces couleurs peuvent être utilisées dans la bijouterie, l'ornementation, car elles résistent au frottement; mais elles s'altèrent quand on les touche avec les mains humides ou qu'on les laisse longtemps exposées à l'air; mais sous verre, ou hors du contact des doigts, on les conserve indéfiniment. On peut également couvrir les pièces colorées d'un vernis aussi incolore que possible, et les préserver ainsi d'altération; ce vernis doit être saturé d'oxyde de plomb ou être sans action sur ce corps, afin qu'au moment de son application il n'altère pas les couleurs (Becquerel).

CHAPITRE III.

Galvanoplastie.

La galvanoplastie est l'art en vertu duquel on dépose dans un moule creux ou en relief, formant l'électrode négative d'un appareil composé d'un ou de plusieurs couples voltaïques, un métal dont les parties s'agrégent ensemble et prennent l'empreinte de la surface du moule. Cet art repose sur les principes généraux exposés dans le livre VI, et mis en pratique en Angleterre par M. Spencer, et en Russie par M. Jacobi. Nous allons donner quelques détails historiques sur ce sujet important.

M. Spencer fut conduit par une observation due au hasard, à faire l'expérience suivante : une plaque carrée de cuivre fut mise en communication avec une plaque de zinc de même forme et de même grandeur, au moyen d'un fil de cuivre. La plaque de cuivre fut recouverte à chaud d'une couche de vernis, composée de cire jaune, de résine et d'ocre rouge; avec une pointe métallique on

traça dans ce vernis, des lettres, en mettant à nu le cuivre, comme dans la gravure à l'eau-forte. Cette préparation faite, on prit un vase rempli à moitié d'une solution saturée de sulfate de cuivre, dans laquelle on plongea la plaque de cuivre, ainsi que le verre d'un bec à gaz, fermé à l'une de ses extrémités par un tampon de plâtre de 0m,02 d'épaisseur, et rempli aux deux tiers d'une solution étendue de sulfate de soude. L'élément zinc du couple fut plongé dans cette dernière, la face inférieure du disque placée parallèlement à la face supérieure de la cloison perméable; le fil conjonctif fut recourbé de manière que la plaque de cuivre fut opposée par la surface gravée à la face inférieure de la même cloison. Dès l'instant que le circuit fut fermé, le cuivre provenant de la décomposition de ce dernier vint remplir les sillons tracés par la pointe dans le vernis, de manière à produire des caractères en relief.

M. Spencer eut aussitôt l'idée de faire servir ces caractères à l'impression typographique; dès 1838, il prépara ainsi une plaque en cuivre avec laquelle il obtint des épreuves qui furent distribuées dans le public. Immédiatement après, il chercha quelles étaient les conditions à remplir pour que le cuivre pût résister à l'action de la presse. Quelques essais ne tardèrent pas à lui montrer que la densité de la dissolution de sulfate de cuivre, l'épaisseur et la perméabilité du diaphragme étaient les éléments à prendre en considération. En effet, en opérant avec une solution saturée de sulfate de cuivre, le cuivre précipité était pur, et il renfermait d'autant plus de protoxyde, que la densité était moindre. Au delà d'une certaine limite on n'obtenait plus que du protoxyde; c'est ce que nous avons prouvé, page 127, en indiquant un procédé à l'aide duquel on obtient cristallisé le protoxyde de cuivre. La solution étant toujours saturée, M. Spencer fit varier l'épaisseur et la perméabilité du diaphragme. Quand ce diaphragme était mince et grossier, le cuivre se précipitait rapidement: il était alors granuleux et friable; en augmentant l'épaisseur, ou la texture devenant plus serrée, le cuivre se déposait lentement, devenait plus dur, plus homogène, et possédait de plus en plus les qualités du cuivre pur de fusion, que l'on doit rechercher en galvanoplastie. M. Spencer constata encore un fait important, que nous devons mentionner: dans la dorure, l'argenture, etc., le but que l'on se propose est de déposer sur le cuivre ou sur un autre métal, de l'or ou de l'argent qui y adhère assez fortement pour que l'on ne puisse l'en séparer par des moyens méca-

niques autres que la lime; dans la galvanoplastie, on dépose également un métal sur un autre; mais cette fois il ne doit plus y avoir adhérence entre les deux métaux, car sans cela on ne pourrait séparer le métal déposé du moule. La première condition est remplie en décapant avec un acide concentré, ou même étendu; la seconde en lavant avec une solution alcaline étendue.

M. Spencer, en suivant le cours de ses expériences, parvint à reproduire en creux une médaille de cuivre. Voici comment il décrit lui-même son expérience. « Je formai (avec cette médaille et une « rondelle de zinc) un couple voltaïque, comme auparavant; j'y fis « déposer une couche de cuivre de 1 millimètre d'épaisseur envi« ron; puis, je détachai avec soin, mais non sans quelque peine, le « dépôt formé. J'examinai le résultat à la lampe, et je vis tous les « détails de ma médaille reproduits avec une merveilleuse fidélité « sur la contre-épreuve voltaïque. Je renouvelai de nouveau la même « expérience avec la même médaille, car je voulais obtenir un moule « plus épais et plus résistant. Je laissai donc le dépôt procéder « lentement et atteindre une épaisseur considérable; mais, lorsque « je voulus le détacher de la médaille, je trouvai les deux surfaces « intimement soudées entre elles. »

M. Spencer ne s'est pas borné à mouler en creux des monnaies, des médailles; il s'est servi encore des moules pour obtenir des contre-épreuves, qui fussent les fac-simile de toutes ces pièces. De semblables pièces circulaient, à ce qu'il paraît, à Liverpool, dans les premiers mois de 1838.

Pour étendre les applications de la galvanoplastie, M. Spencer mit à profit les méthodes du timbre sec et le moulage en plâtre. La première consiste à prendre avec des lames de plomb, soumises à une forte pression, des empreintes de médailles, de caractères typographiques, de planches de cuivre en taille-douce, et à faire servir ces lames de plomb comme d'électrodes négatives. A l'aide de la seconde méthode, on obtient les empreintes des mêmes objets en creux, en plâtre; mais pour s'en servir comme d'électrodes, il est indispensable de faire adhérer à la surface une poudre métallique extrêmement fine, ou bien d'imbiber le plâtre d'une solution de nitrate d'argent, que l'on décompose, en l'exposant à la vapeur de l'alcool ou de l'éther phosphoré. La présence d'une couche excessivement mince de métal sur le plâtre suffit pour rendre la surface conductrice, et permet par conséquent la précipitation du cuivre.

Tandis que M. Spencer découvrait en Angleterre la galvanoplastie

et posait les bases de ce nouvel art, M. Jacobi, à Saint-Pétersbourg, parvenait à des résultats semblables, autant que nous en pouvons juger par les communications suivantes :

M. Fuss annonça à l'Académie de Saint-Pétersbourg, dans la séance du 9 octobre 1838 (21 octobre de notre style), que M. le professeur Jacobi venait de faire une découverte qui présageait d'importants résultats pour l'art chalcographique.

Dans l'*Athenœum*, n° 601, p. 334 (mai 1839), il est dit positivement que M. Jacobi avait trouvé un procédé galvanique pour convertir en un relief les lignes les plus délicates gravées sur une planche de cuivre.

Dans une lettre de M. Jacobi, adressée à M. Faraday, de Saint-Pétersbourg, sous la date du 21 juin 1839 (2 juillet de notre style), et publiée au mois d'octobre de la même année dans le ***Philosophical Magazine***, se trouvent les passages suivants, qui sont significatifs : « Il y a déjà quelque temps qu'en poursuivant mes recher« ches sur l'électro-magnétisme, je fus conduit par un hasard « heureux à une découverte importante : c'est que l'on pouvait, « à l'aide d'un courant voltaïque, obtenir des épreuves en relief « de planches de cuivre gravées, et qu'une contre-épreuve de ces « mêmes épreuves en relief pouvait également être obtenue à l'aide « du même procédé. Nous possédons donc un moyen de multiplier « à l'infini les exemplaires d'une planche de cuivre gravée. »

Ce procédé voltaïque reproduit les lignes les plus délicates, celles-là même qui ne sont visibles qu'au microscope. La copie et l'original sont tellement identiques, que l'examen le plus minutieux ne peut faire connaître la plus légère différence. (L'auteur décrit ainsi l'appareil) : « C'est un simple couple voltaïque à cloison ; la plaque « de cuivre dont on fait ordinairement usage est remplacée par la « planche gravée dans la solution de sulfate de cuivre.........»
Après avoir indiqué les moyens à l'aide desquels on règle la force du courant, M. Jacobi ajoute : « Quant à la solution de sulfate de « cuivre, il est de la plus haute importance, pour le succès de l'opé« ration, qu'elle demeure parfaitement saturée. L'action ne doit pas « être trop rapide ; 50 à 60 grains de cuivre doivent être réduits sur « chaque pouce carré de surface toutes les vingt-quatre heures (en« viron 40 grammes par décimètre carré). Il doit être bien entendu « qu'il nous est loisible aussi de réduire le sulfate de cuivre, en « faisant passer à travers la solution de ce sel, à l'aide d'électrodes « en cuivre, le courant engendré par l'action d'un seul couple vol-

« taïque. Dans ce cas, on pourra se dispenser de suppléer à la con« centration de la solution, car l'anode s'oxydera à mesure que le « cathode se couvrira de cuivre réduit. En théorie, on serait porté « à croire que la quantité de cuivre qui est oxydée à l'anode doit « être exactement égale à la quantité de cuivre qui est réduite « au cathode; mais, en fait, j'ai toujours trouvé entre ces deux « quantités une différence plus ou moins notable : l'anode perd « toujours plus que ne gagne le cathode. Cette différence parait « être à peu près constante; du moins n'augmente-t-elle pas si l'on « prolonge l'expérience pendant un certain temps. Une solution « absolument saturée de sulfate de cuivre n'est pas décomposable « au moyen de deux électrodes de même métal, même lorsqu'on « fait usage d'une batterie de trois ou quatre couples. L'aiguille « aimantée est, à la vérité, fortement déviée au moment même « où l'on ferme le circuit; mais la déclinaison diminue à vue d'œil, « et l'aiguille revient promptement presque à zéro. Si l'on étend la « solution d'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide sulfurique, « le courant devient aussitôt énergique et constant; la décom« position marche avec une régularité remarquable, et le cathode « gravé se recouvre d'une couche de cuivre d'une belle couleur « rosée. Si l'on remplace la solution cuivreuse par de l'eau acidu« lée d'acide sulfurique seulement, l'eau est rapidement décom« posée, même lorsqu'on n'emploie qu'un seul couple électromo« teur. L'anode est oxydé, et l'hydrogène se dégage au cathode. « D'abord, la réduction du cuivre n'a pas lieu; elle commence à « s'effectuer aussitôt que la liqueur prend une teinte bleuâtre; mais « le métal offre toujours une agrégation de molécules sans adhé« rence. J'ai prolongé cette expérience trois jours durant, jusqu'à « ce que l'anode fût presque entièrement dissous : la couleur de la « solution est devenue de plus en plus foncée; mais le dégagement « de l'hydrogène au cathode, bien qu'il fût notablement diminué, « n'avait point encore complétement cessé. Je crois que nous pou« vons conclure de ces expériences que, dans les actions électro« lytiques secondaires, il n'y a ni cette simultanéité d'effets, ni « cette nécessité d'entrer en combinaison ou de s'en dégager, qui « distingue les actions électrolytiques. Pendant le cours de ces « expériences, ces actions secondaires m'ont présenté de nom« breuses anamolies, etc.................................

« Quant à l'importance chimique de ces copies galvaniques, je dois « vous faire remarquer que nous pouvons employer comme cathode,

« non-seulement tous les métaux plus négatifs que le cuivre, mais « encore certains métaux positifs, ainsi que leurs alliages (il faut « excepter le laiton), bien que ces métaux et ces alliages, pris iso- « lément, décomposent les sels de cuivre. Ainsi, par exemple, on « peut obtenir des clichés de cuivre (sur métal d'imprimerie) dont « on peut multiplier le nombre à volonté.

« J'aurai bientôt le plaisir de vous envoyer un bas-relief en cuivre « dont l'original est formé d'une substance plastique qui se prête « parfaitement à tous les caprices et à tous les besoins de l'art. Le « procédé que je viens de décrire reproduit toutes les touches déli- « cates qui font la principale beauté d'une pareille œuvre, et qui « sont toujours sacrifiées dans les procédés ordinaires de la fonte, « procédés qui ne sauraient jamais les reproduire dans toute leur « pureté. L'art a, certes, des grâces à rendre à la science qui lui a « ouvert cette route nouvelle. »

Bien que les expériences de M. Spencer paraissent avoir l'antériorité de date sur celles de M. Jacobi sous le rapport de la publication, rien ne prouve cependant que ce dernier physicien ait eu connaissance de celles de M. Spencer quand il a entrepris les siennes. Il est donc probable qu'ils ont été conduits, chacun de leur côté, à la découverte de la galvanoplastie. Ils ont reconnu d'abord ce fait capital, qu'il fallait toujours opérer avec une solution saturée de sulfate de cuivre, pour que le dépôt réunît toutes les conditions requises d'homogénéité et de solidité. Mais l'un et l'autre ont fait des observations qui tendent à prouver qu'ils ont étudié chacun séparément la question; ainsi M. Spencer a non-seulement indiqué les applications de la galvanoplastie à la reproduction des médailles, des planches gravées, etc., mais il a encore décrit tous les moyens à l'aide desquels on opère cette reproduction; il a analysé aussi avec soin les diverses causes qui influent sur les qualités du dépôt de cuivre. Les observations de M. Jacobi sont, à la vérité, moins précises; mais aussi on lui doit l'emploi de l'électrode positif de même nature que le métal qui est en dissolution, afin d'avoir une dissolution toujours au même degré de concentration; emploi qui rend pratiques la dorure électro-chimique et la galvanoplastie.

Nous allons actuellement indiquer la série des opérations telles qu'on les fait actellement. Il faut examiner successivement chacune des questions suivantes :

Quelle est la préparation du moule?

Comment sont disposés les appareils?

Quelle est la dissolution dont on doit faire usage?

Préparation du moule. On peut dire que c'est une des conditions essentielles, et même le point capital de l'opération. Tel est le moule à reproduire, telle est la reproduction. Le dépôt métallique produit par le courant voltaïque ne peut être reçu que sur une substance conductrice de l'électricité, pourvu qu'elle ne soit pas attaquée par la dissolution, et qu'elle ne puisse réagir sur le métal précipité. Quand le moule n'est pas conducteur, on le métallise soit en mettant à sa surface un métal en poudre impalpable (l'argent est généralement employé dans ce cas), soit avec la plombagine que l'on applique, comme il sera dit plus loin.

Quand l'objet à reproduire est de dépouille facile et est métallique, on n'obtient jamais de meilleurs résultats qu'en l'employant lui-même pour faire une première contre-épreuve par le dépôt électro-chimique de cuivre; on obtient ensuite par une seconde opération une reproduction identique à l'objet lui-même. C'est le cas des planches gravées, des médailles, etc. Le seul inconvénient que l'on ait à craindre est l'adhérence du dépôt sur l'objet. On peut s'en garantir si la surface est bien polie, en lavant la surface avec une faible solution alcaline comme l'a indiqué M. Spencer. On peut atteindre le même but en se servant de l'objet comme d'une plaque de plaqué sur laquelle on veut obtenir une épreuve daguerrienne; on l'expose à la vapeur d'iode, et, quand la surface est jaunâtre, on la plonge dans le bain sans avoir à craindre d'adhérence. Ces précautions sont bien préférables à l'emploi de la graisse, du noir de fumée et de la plombagine, qui mettent toujours une petite quantité de corps étrangers entre la surface sur laquelle le dépôt s'opère et le dépôt lui-même. Quand on a un peu d'habitude dans les manipulations, l'adhérence est parfaitement évitée; mais on doit dire que, comme question d'art, les dépôts sur métaux sont toujours supérieurs aux autres, et les reproductions des types des timbres-poste, des billets de banque, des cartes à jouer, par M. Hulot, qui sont de très-belles reproductions galvanoplastiques, sont faites de cette manière.

Souvent on se borne à mouler la surface de l'objet, et à déposer électro-chimiquement dans le moule le cuivre nécessaire pour avoir une reproduction semblable au type.

Les moules en métal se font de diverses manières : assez ordinairement, on prend pour premiers moules du plâtre ou du sable, dans lequel on coule le métal en fusion. Si le moule ne doit servir qu'une fois, on le forme d'un métal assez fusible pour le séparer du

dépôt par la fusion. Une des conditions principales à remplir est de disposer l'appareil pour que le métal ne se refroidisse sur le modèle que sous la pression du métal liquide dans le conduit ou jet adapté au moule, afin qu'il y ait homogénéité dans toutes les parties.

Les alliages de plomb employés pour la confection des moules sont : la soudure des plombiers ; l'alliage de Newton, fusible à 94°,5, et composé de 8 parties de bismuth, 5 de plomb et 3 d'étain ; le métal fusible de d'Arcet, composé de 2 parties de bismuth, 1 de plomb et 1 d'étain, et dont le point de fusion est 93° ; l'alliage qui sert à la fonte des caractères typographiques. L'alliage fusible, après avoir été fondu et dégagé de l'oxyde qui se forme à la surface, est versé sur un corps plat, et on applique dessus l'objet avec pression.

On obtient également une empreinte avec une lame de plomb dont la surface est brillante, et sur laquelle on place l'objet qu'on veut copier, en appliquant dessus un coup un peu fort. On peut également, au moyen d'une presse, se procurer avec beaucoup de facilité des empreintes de médailles avec du plomb en feuilles dont la surface est bien nette. Ce procédé est un des meilleurs dont on puisse faire usage.

Les moules non métalliques sont formés de substances plastiques, qui ne réagissent ni sur la dissolution, ni sur le métal précipité. Nous allons indiquer les substances qui sont employées avec le plus d'avantage : en première ligne se trouve la cire d'Espagne, avec laquelle on prend l'empreinte des objets les plus délicats. Les graveurs opèrent de la manière suivante : ils présentent une carte au-dessus de la flamme d'une bougie, en frottant doucement la partie chauffée avec un bâton de cire. Quand ils jugent qu'il y en a assez de déposée, ils y appliquent le cachet avec pression. Si l'on veut avoir de larges empreintes, on allume à la flamme d'une bougie le bout d'un bâton de bonne cire, de manière à l'enflammer sur une longueur de 8 à 10 millimètres ; on le place au-dessus d'une carte, afin de recevoir les gouttes de cire fondue qui tombent ; on les étend avec le bâton, qu'on éteint, en continuant à remuer jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de bulles d'air, et que la cire encore molle présente une surface unie et homogène ; c'est à cet instant qu'on applique dessus, avec une forte pression, l'objet dont on veut avoir une empreinte ; on plonge ensuite le tout dans l'eau froide. Avec des moules en métal, cette précaution est inutile,

parce qu'ils se refroidissent promptement et n'adhèrent pas à la cire. Si les moules sont en bois, il faut les frotter préalablement avec de l'huile d'olive.

On fait usage aussi de la cire vierge; à cet effet l'objet doit être huilé de même légèrement; on l'entoure avec un morceau de papier que l'on fixe avec un lien, afin de former une cavité propre à recevoir la cire fondue, qui ne doit être enlevée que plusieurs jours après qu'elle a été coulée. Pour avoir une bonne empreinte d'un plâtre, on fait absorber à saturation à ce plâtre de l'eau chaude, jusqu'à ce qu'elle paraisse à la surface; on l'entoure, comme ci-dessus, de papier, et on y verse la cire fondue quand il est encore chaud; on laisse refroidir lentement dans un endroit frais, et la cire se sépare ensuite facilement du plâtre.

On emploie encore un mélange à parties égales de cire jaune et de résine, au lieu de cire, en évitant toutefois de ne pas couler ni trop liquide ni trop chaud; la consistance de mélasse est ce qui convient le mieux.

Quand on veut employer le plâtre comme matière sur laquelle on doit opérer le dépôt, il faut certaines précautions que nous allons indiquer : on doit avant tout veiller avec une grande attention à sa préparation. Il faut pour cela le débarrasser de toutes les bulles qui proviennent, soit de l'air qui adhère au plâtre, ou bien de ce que le plâtre entraîne avec lui de l'air quand on le gâche. On évite la première cause en employant du plâtre nouvellement cuit. Quand on n'en a pas, on met le plâtre qu'on a à sa disposition dans un poêlon sur le feu, pour le chauffer, jusqu'à ce que les gaz se soient dégagés. Cela fait, on met dans un vase une quantité suffisante de plâtre, et on y verse de l'eau jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles d'air; puis on le gâche avec soin. La surface sur laquelle on veut l'appliquer est légèrement frottée avec de l'huile d'olive. On verse ensuite sur la pièce à mouler une petite quantité de plâtre liquide, et on frotte toutes les parties avec un pinceau en soie de cochon, afin de prévenir l'adhérence des bulles d'air sur le plâtre; puis on ajoute une autre quantité de plâtre pour donner à l'empreinte une épaisseur suffisante; on le laisse reposer et on le chauffe légèrement avant de le retirer, afin de chasser l'excès d'humidité.

Quand on a un plâtre préparé ainsi, ou même un médaillon en plâtre fait à l'avance, il faut, avant de l'employer, lui faire absorber des substances qui le rendent imperméable à la dissolution de

sulfate de cuivre. On peut prendre pour cela les dispositions suivantes : Après avoir bien nettoyé les surfaces, on les brosse avec un peu d'huile siccative de lin ou de noix, qu'on a fait chauffer jusqu'à l'ébullition, afin de sécher promptement, en ayant l'attention toutefois de ne les saturer que tout juste, car l'huile superflue, en se desséchant à la surface, remplirait les petites cavités du dessin qui s'y trouve. On peut employer, dans le même but, les vernis, tels que le vernis blanc, celui fait avec le copal, le mastic et le vernis des carrossiers, etc.

Mais la préparation suivante est celle qui est généralement préférée : on place les objets en plâtre dans une assiette plate, soit avec de la cire seulement, soit avec un mélange de parties égales de cire et de colophane préalablement fondues. On ne doit en mettre que la quantité nécessaire pour ne pas excéder la moitié de la hauteur de l'objet que l'on veut copier. Quand la composition est parfaitement fluide, on frotte le plâtre avec le liquide qui est absorbé en peu d'instants ; on le retire de l'assiette, et on l'égoutte afin d'éviter tout excès de cire sur la surface du plâtre ; on présente ce plâtre au rayonnement d'un foyer de chaleur, puis, à différentes reprises, on passe un blaireau sur sa surface ; le plâtre se trouve alors enduit de la matière absorbante dont la surface est unie. On peut remplacer la cire ou le mélange de cire et de colophane par une des substances ci-après désignées : Le suif, la stéarine, le blanc de baleine, l'huile grasse ou lithargyrée, l'huile de noix, une dissolution de colophane et de térébenthine.

Le soufre sert à donner des empreintes délicates ; mais il a le grave inconvénient d'exercer une action sur le métal précipité ; on y remédie en recouvrant sa surface d'une légère couche de vernis.

Le moule formé, il s'agit de métalliser sa surface pour que la couche conductrice déposée soit excessivement mince, et n'altère en rien les reliefs et les creux de l'objet que l'on veut représenter.

Il y a plusieurs moyens de métalliser les moules ; le premier consiste dans l'emploi de sels métalliques dissous, dont on imbibe la surface du moule et dont on réduit le métal, soit par l'action de la lumière, soit au moyen d'une vapeur que l'on fait arriver sur cette surface. On emploie quelquefois le nitrate d'argent. Voici comment opère M. Spencer : il prépare une dissolution de phosphore dans l'alcool au moyen de la chaleur ; le moule à métalliser est d'abord plongé dans une dissolution légère de nitrate d'argent et porté immédiatement dans la vapeur de la dissolution

de phosphore, dont on a mis quelques gouttes sur un bain de sable, et qu'on recouvre d'une cloche capable de contenir le moule, qui, par ce moyen, se trouve enduit d'une pellicule d'argent. On peut se borner à exposer pendant quelques instants à la lumière le moule ainsi imprégné de nitrate d'argent, puis à le plonger dans une dissolution de protosulfate de fer; l'argent est alors réduit à l'état métallique à sa surface. Cette préparation ne réussit pas toujours, surtout à l'égard des moules en plâtre, ou autre substance imprégnée d'une matière grasse, attendu qu'une des conditions est que le moule soit mouillé franchement par le nitrate d'argent.

Le plus souvent, quand la surface n'est pas métallique, et qu'il s'agit de plâtre enduit de cire ou de stéarine, on emploie simplement la plombagine bien lavée qu'on étend avec un pineeau; on fait chauffer un peu le moule afin de rendre sa surface onctueuse, et on promène le pinceau en blaireau à plusieurs reprises; ensuite on passe un blaireau ordinaire sur la surface pour enlever l'excédant de plombagine. Quelquefois on se sert, à la place de plombagine, de poudre d'argent ou de cuivre, obtenue par précipitation des dissolutions de leurs sels respectifs par le zinc ou le fer, et broyée avec soin.

Pour établir la communication entre le moule et le pôle négatif de l'appareil voltaïque, on prend pour conducteur des bandes de cuivre ou de plomb dont on entoure l'objet et de façon que ce métal touche en différents points à la couche superficielle conductrice. Si le moule est métallique, on peut le souder sur les bords; mais il faut avoir soin de couvrir le verso de l'objet avec de la cire fondue ou avec un vernis, afin que le recto seul puisse recevoir le dépôt.

Il y a une substance qui est fort employée maintenant, et à l'aide de laquelle on a multiplié beaucoup les reproductions galvanoplastiques; cette substance est la gutta-percha, qui, à l'avantage de se ramollir à une température peu élevée, joint la propriété d'être très-dure à la température ordinaire, et d'être imperméable et inaltérable dans la dissolution de sulfate de cuivre. On peut l'employer à faire des moules par fusion ou par pression.

Pour opérer par fusion, on mélange la gutta-percha avec $\frac{1}{8}$ de son poids d'huile de lin, et on la fait fondre préalablement avant de l'employer. On entoure ensuite le médaillon ou la pièce à mouler avec du carton ou avec une lame métallique, on place au-dessus une certaine quantité du mélange, et on met le tout sur un poêle ou dans un four, afin d'élever la température jusqu'au point de fusion de la

gutta-percha; il faut atteindre graduellement ce point, mais ne pas aller jusqu'à l'ébullition. La gutta-percha se fond lentement, moule la surface, et en la retirant du feu et la laissant refroidir, ou bien en activant le refroidissement en plongeant le tout dans un vase plein d'eau, on a, lors de la séparation, la reproduction de la surface type.

La facilité de l'opération fait que l'on n'emploie chaque moule qu'une fois pour le dépôt galvanique. La séparation de la gutta-percha et du moule ne se fait très-bien sans déchirure que quand le type est métallique; aussi, quand on a à mouler un plâtre ou une terre cuite, on y dépose une couche mince de cuivre par dépôt galvanique, puis ensuite on moule sur ce dépôt un creux en gutta-percha par fusion. Cette méthode a l'avantage de permettre de mouler des substances qui ne sont pas de dépouille facile; car la gutta-percha a une certaine élasticité, et, en écartant certaines parties, on peut obtenir des objets présentant des parties rentrantes. Quand les objets sont tout à fait en ronde bosse, on peut faire le moule en plusieurs parties, puis souder ces diverses parties l'une contre l'autre, le point de fusion de la gutta-percha étant fort peu élevé, puisque cette matière se ramollit dans l'eau chaude.

Une fois le moule obtenu, il faut le métalliser et le mettre en relation avec le pôle négatif de l'appareil voltaïque. Pour métalliser la surface, on se sert de plombagine bien lavée étendue avec un pinceau. Mais pour établir la communication avec l'appareil voltaïque, on peut avoir recours à l'artifice suivant : avant la fusion de la gutta-percha, on entoure dans différents sens la pièce à mouler avec un fil de cuivre assez fin; puis, on coule la gutta-percha sur la surface type ainsi traversée en diverses directions par le fil de cuivre en contact avec certains points de l'objet; la gutta-percha forme le moule, et on n'a qu'à couper les fils au verso de l'objet pour que le moule se sépare facilement. On réunit les bouts des fils de cuivre excédants, lesquels se trouvent plongés au milieu de la gutta-percha solidifiée, mais viennent déboucher à la surface extérieure, là où étaient les points de contact des fils et de l'objet moulé; en métallisant donc le moule en gutta-percha, et en attachant tous les bouts excédants de fils de cuivre avec le pôle négatif de l'appareil voltaïque, on force le courant électrique à déboucher par tous ces points sur la surface conductrice, et le dépôt de cuivre est beaucoup plus régulier.

On peut opérer également en prenant par pression l'empreinte des objets sur la gutta-percha. On commence par ramollir cette matière

dans l'eau chaude, et on en forme un pain de la grandeur de l'objet à mouler; puis on pose ce pain sur l'objet entouré d'un cercle métallique, et l'on presse le tout entre les deux plateaux d'une presse quelconque; on ne sépare l'objet et le moule que lorsque le refroidissement est complet. On métallise ensuite la gutta-percha avec la plombagine, et, pour établir la communication avec le pôle négatif, on se sert d'une lame de plomb, ou bien de fils de cuivre dont on entoure les objets, mais en ayant soin de mettre en contact ces conducteurs et la partie conductrice de la surface métallique du moule.

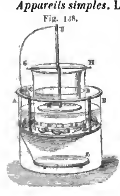
On peut opérer aussi sur les moules faits en gélatine, qui reproduisent avec fidélité tous les détails des objets. On a proposé alors de mélanger la gélatine avec de la mélasse pour éviter son retrait, puis de plonger le moule dans une dissolution légèrement alcoolisée de tannin, afin de le préserver d'altération pendant son séjour dans la dissolution métallique.

On voit, d'après ce que nous avons dit, que l'on peut avoir des moules par un grand nombre de moyens; il suffit de choisir celui qui est préférable pour l'application que l'on en fait. Mais nous répétons, en terminant, que le moulage est le point capital, et que quand un objet est bien moulé il est facilement reproduit.

Disposition des appareils. On peut à volonté faire usage des appareils simples ou des appareils composés : dans le premier cas, l'appareil employé fait fonction de couple; dans le second, il est nécessaire d'un ou de plusieurs couples additionnels pour obtenir un dépôt. Quand il s'agit de médailles et de médaillons, on peut employer à volonté les deux modes d'opération; mais pour des objets un peu volumineux on ne fait usage que du second.

Appareils simples. L'appareil simple, représenté fig. 138, se compose d'un vase en verre ou en faïence AB, destiné à contenir la dissolution saturée à froid de sulfate de cuivre et acidulée. Un cylindre de verre CD, fermé à sa base par un morceau de vessie *ab*, plonge dans les couches supérieures de la dissolution de sulfate; il est maintenu fixe au moyen d'une planchette en bois EF percée d'une ouverture centrale un peu plus petite que la section du cylindre, cette planchette étant retenue à l'aide de crochets en fil de cuivre qui viennent se fixer sur les bords du vase extérieur AB. On met dans

Fig. 138.



le cylindre CD une dissolution d'eau acidulée par l'acide sulfurique. Une masse de zinc amalgamée M, coulée de façon qu'une tige en cuivre T soit en partie engagée en son milieu, est maintenue en suspension au milieu du cylindre ; on obtient ce résultat en contournant la tige T, et en passant sous la partie courbée une baguette de verre GH, qui repose sur les bords du cylindre.

L'objet à reproduire L est placé au fond du vase, mais en ayant soin que la face sur laquelle le cuivre doit être déposé soit horizontale et située en dessus ; la lame de plomb qui entoure cet objet vient s'attacher à la tige T, et aussitôt la réduction du cuivre commence. A mesure qu'elle s'opère, la dissolution perd de sa concentration, mais on place sur la tablette en bois EF de gros cristaux de sulfate de cuivre, qui, se dissolvant à mesure, maintiennent la dissolution au même degré de concentration.

Les conducteurs métalliques, comme la lame de plomb ainsi que le verso du moule, doivent être recouverts d'un vernis isolant ou de cire, afin de les préserver d'un dépôt de cuivre. Quand le moule n'est pas assez pesant pour se maintenir au fond de la dissolution, on le leste avec un contre-poids en cuivre garanti également avec un vernis.

On doit éviter que le bourrelet de cuivre qui se forme sur les bords ne s'oppose à la séparation du dépôt et du moule ; à cet effet, quand on enveloppe la pièce avec une lame flexible de plomb, on termine le bord de façon que le plomb avance à peu près de 1 millimètre sur le recto même du moule. Cette disposition facilite beaucoup la séparation du cuivre déposé après 5 à 6 jours d'action.

On comprend aisément que l'appareil simple fonctionne comme un couple à courant constant, et qu'il suffit de renouveler l'eau acidulée, pour que l'action soit régulière.

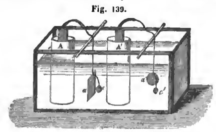
Il faut proportionner la surface de zinc à celle de cuivre à déposer, et, s'il est possible, lui donner les mêmes dimensions. En théorie, la décomposition ayant lieu en proportions définies, il faudrait dissoudre 60 grammes de zinc pour déposer 58 grammes de cuivre ; mais en pratique on consomme une proportion de zinc encore plus grande.

Il ne faut pas opérer très-rapidement, sans quoi le cuivre serait cassant : plus l'opération est lente, plus le cuivre a un grain fin et dur. En prenant de l'eau faiblement acidulée pour mettre dans le diaphragme, on diminue la quantité du dépôt dans un temps donné ; mais, néanmoins, on ne peut pas le faire varier dans des

limites aussi grandes qu'avec l'appareil composé. D'après M. Jacobi, on ne doit pas déposer plus de 30 à 40 grammes de cuivre par jour et par décimètre carré de surface. Quand l'opération marche bien, si on soulève le moule sur lequel le dépôt s'opère, la surface doit être rosée ; si elle est rouge brique, l'opération n'est pas bien conduite.

On peut également se servir d'un appareil simple formé avec des vases poreux : dans une auge remplie d'une dissolution de sulfate

Fig. 139.



de cuivre, on plonge des diaphragmes poreux A, A', de façon que la dissolution de sulfate soit de 1 à 2 centimètres au-dessous du niveau supérieur de ces vases. Dans leur intérieur on met de l'eau acidulée, puis un cylindre en zinc muni d'une tige de cuivre; les médailles ou objets à recouvrir, *a*, *a'*, conducteurs de l'électricité sur une seule face, sont plongés dans la dissolution de sulfate de cuivre, et sont réunis au fil qui touche au cylindre de zinc; on les maintient fixes soit avec une baguette posant sur les bords de l'auge, soit par tout autre moyen.

Il est nécessaire, surtout quand les moules sont en gutta-percha ou en plâtre, de mettre des contre-poids *c*, *c'* en cuivre, recouverts de vernis, afin qu'ils plongent au milieu de la dissolution. Lorsque les surfaces conductrices ont des parties saillantes et d'autres creuses, on peut provoquer le dépôt métallique au fond de ces dernières, en prenant de petits fils de cuivre faisant ressort, les attachant au conducteur en cuivre, et s'arrangeant pour que leur extrémité vienne toucher le moule dans les cavités où, sans cela, le cuivre ne se transporterait pas.

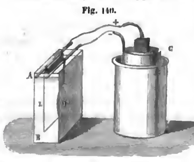
On peut par ce moyen placer dans le même bain plusieurs appareils réducteurs. Cette disposition offre sous ce rapport des avantages sur la précédente; il se manifeste néanmoins un effet que nous devons signaler, et qui doit être évité dans certains cas. Dans le premier appareil (fig. 138), la surface est horizontale, et le dépôt de cuivre se fait d'une manière homogène ; dans le second (fig. 139),

si l'on place les médailles et les médaillons verticalement, il s'opère des changements de densité dans la dissolution, par suite du dépôt de cuivre, laquelle se sature de nouveau à l'aide de cristaux de sulfate de cuivre maintenus dans des sacs en toile; ces changements donnent lieu à des courants de liquides qui produisent des stries au verso du dépôt de cuivre indiquant un défaut d'homogénéité du métal précipité, et si l'on veut s'en garantir, il faut placer les moules de façon que leur surface soit horizontale. Quand on juge que le dépôt a acquis assez d'épaisseur, on lave les pièces à grande eau, et on sèche avec du papier buvard. Quelquefois la pièce adhère au moule, alors en les faisant chauffer, on opère facilement leur séparation.

D'après ce mode d'opérer, une dissolution ne peut pas servir indéfiniment, et, pour séparer le sulfate de fer et le sulfate de zinc du sel de cuivre, on est obligé, au bout de plusieurs opérations, de faire cristalliser le sulfate, qui sert à préparer de nouveaux bains. C'est là un inconvénient inhérent à l'emploi des appareils simples, mais qui est bien compensé par la facilité avec laquelle on conduit l'opération.

Appareils composés. L'appareil composé, représenté fig. 140, est formé du vase dans lequel la précipitation du cuivre a lieu et d'un ou plusieurs couples placés au dehors. Quand on opère sur une médaille ou sur un médaillon, un seul couple extérieur suffit. On emploie généralement le couple à sulfate de cuivre décrit tome Ier, page 226. La dissolution de sulfate de cuivre est placée dans un vase AB, et l'on plonge dans le liquide la pièce à recouvrir D, convenablement réservée au verso par un vernis, et à laquelle on met un contre-poids suffisant pour la tenir immergée; cette pièce communique avec le pôle négatif du couple. On met parallèlement à la pièce à recouvrir une lame de cuivre L, communiquant avec le pôle positif, laquelle fait fonction d'électrode soluble. A mesure que le cuivre se dépose sur D, il se dissout une quantité correspondante de métal au pôle positif, et la dissolution reste à peu près au même degré de concentration; nous disons à peu près, car il se dissout toujours plus de

Fig. 140.

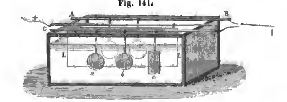


cuivre au pôle positif qu'il ne s'en dépose au pôle négatif. (Voir ce que l'on a dit à ce sujet page 26.)

Cet appareil présente encore l'inconvénient signalé plus haut, c'est-à-dire qu'il se forme des stries verticales. On doit les éviter avec soin surtout dans la reproduction des planches gravées; aussi, dans ce cas, on place les pièces à recouvrir horizontalement au fond des bains de sulfate de cuivre, et l'on met l'électrode soluble au-dessus dans une position également horizontale. Des baguettes en bois ou en verre, qui reposent sur les bords de la cuve, permettent de maintenir l'électrode positive ainsi suspendue. Mais, quand on opère de cette manière, on a à craindre que des poussières ou des corps étrangers détachés lorsque la lame de cuivre positive se dissout, ne tombent sur le moule et ne nuisent à l'homogénéité du dépôt. On doit alors envelopper la lame de cuivre positive avec de la laine ou avec une membrane perméable quelconque, qui ne s'oppose pas à la transmission du courant et empêche toute impureté de se porter sur le dépôt.

Quand on n'a pas besoin de placer le moule horizontalement, et qu'il s'agit de médailles ou de médaillons, on peut dans la même

Fig. 141.



cuve opérer plusieurs dépôts à la fois. La figure 141 représente un appareil dont la partie centrale est occupée par une large lame de cuivre LL en relation par une de ses extrémités C avec le pôle positif d'une pile. De chaque côté de la lame, on place des moules préparés *a*, *b*, *c*, etc., suspendus à deux tiges de cuivre AB, CD, en relation avec le pôle négatif, et l'opération se fait simultanément sur ces différentes surfaces.

On a dit plus haut qu'on employait les couples à sulfate de cuivre; mais il faut proportionner la surface du zinc attaqué à celle à recouvrir des objets. L'étendue comparative des électrodes a une telle influence, que, si l'on augmente la surface de cuivre négative par rapport à la positive, on tend à produire un dépôt cristallin; le contraire a lieu si l'électrode positive est plus grande que la négative.

Il faut en outre faire attention à ne pas trop activer la précipitation métallique : sans cela, on aurait un cuivre cassant; plus le dépôt est lent, plus le grain est fin et le cuivre homogène et dur. Quand les surfaces à recouvrir ont une grande dimension, on peut placer des conducteurs dans différentes parties du moule, ainsi qu'on l'a vu plus haut, et même faire usage de plusieurs piles isolées.

Préparation des dissolutions. Le sulfate, le chlorure, le nitrate et l'acétate de cuivre sont les sels de cuivre employés en galvanoplastie, mais surtout le premier a raison de son prix peu élevé. C'est donc avec la dissolution de ce sel que les opérations sont faites habituellement.

L'état du cuivre précipité dépend de la concentration de la dissolution, de sa température et de l'intensité du courant. On agit habituellement à la température ordinaire, et relativement à l'intensité du courant, nous avons dit plus haut entre quelles limites on devait opérer. Il reste à dire quelques mots de la concentration des dissolutions. On prend du sulfate du commerce, et on se sert de la dissolution saturée à froid. On a vu, page 28, qu'avec la dissolution aussi neutre que possible, le précipité tendait à présenter un état cristallin nuisible aux dépôts en masses cohérentes; il est donc nécessaire de se servir du sulfate du commerce, qui est habituellement acide, ou mieux d'aciduler la dissolution avec une petite quantité d'acide sulfurique (de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{50}$ de son volume d'acide sulfurique ordinaire). Il faut prendre le sulfate aussi pur que possible, et exempt de sulfate de fer; quand il est en beaux cristaux, on peut opérer en toute sûreté.

Suivant M. Smée, une dissolution qui renferme 500 grammes de ce sel, 2 kilogrammes d'eau et de un tiers à moitié de son volume d'acide sulfurique étendu (l'acide étendu étant formé d'une partie d'acide sulfurique et de 8 d'eau), est d'un bon usage, surtout quand on opère sur des substances non conductrices, recouvertes d'une couche de plombagine.

On a conseillé de ne pas ajouter un acide quand la matière du moule est plus oxydable que le cuivre.

Le nitrate de cuivre exige un courant initial moins fort pour être décomposé que le sulfate; mais son prix élevé ne permet pas de l'employer dans les opérations en grand. M. Smée compose sa dissolution de 500 grammes de ce sel et de 1 litre d'eau acidulée avec 16 grammes d'acide nitrique concentré. Avec cette dissolution, on peut obtenir très-promptement une plaque de cuivre. L'électrode

positive en cuivre doit être de la même dimension que le moule, et ils doivent être placés à 1 centimètre de distance. On peut réunir en forme de pile de 4 à 6 appareils à la température ordinaire; si on élève la température, il faut un moins grand nombre d'appareils.

Le chlorure ne présente aucun avantage sur le sulfate, ainsi que les autres sels solubles de cuivre.

Précipitation des différents métaux. Tous les métaux ne se déposent pas d'après les procédés indiqués plus haut; un petit nombre seulement s'obtiennent aussi bien que le cuivre. Ceux que l'on a cherché à obtenir jusqu'ici sont, indépendamment du cuivre, l'or et l'argent.

Les dissolutions d'or que l'on emploie sont les mêmes que celles qui ont été indiquées pour la dorure, page 213 : ce sont les doubles cyanures ou les aurates alcalins; aussi nous n'y reviendrons pas. On emploie alors les appareils composés, en prenant pour électrode positive une lame d'or.

Le double cyanure d'argent et de potassium employé dans l'argenture est la dissolution la plus convenable pour avoir un bon dépôt homogène, si l'on prolonge suffisamment la durée de l'opération. On opère avec un appareil composé, et l'on se sert d'une électrode positive en argent qui maintient la dissolution au même degré de saturation. Outre le double cyanure employé dans l'argenture, on fait encore usage du nitrate, du sulfate, de l'acétate, de l'hyposulfite et de la dissolution ammoniacale.

Le nitrate d'argent est le moins convenable de tous, à moins que le courant ne soit très-faible ; le moule ou électrode négative peut être d'or, de platine, de charbon, d'argent, ou d'une substance plastique recouverte d'une de ces substances. La dissolution doit être étendue et ne renfermer que 0g,55 de nitrate pour 30 grammes d'eau, en se conformant pour l'intensité du courant aux indications données précédemment.

La dissolution saturée de sulfate d'argent est appliquée avec avantage sur les métaux qui ont plus d'affinité pour l'oxygène que l'argent. Si c'est le cuivre, il faut un faible courant. Il est bon de frotter préalablement la surface avec du blanc d'Espagne à plusieurs reprises, pendant la durée de l'opération, pour enlever les particules pulvérulentes de l'argent qui facilitent le dégagement de l'hydrogène, dont on ne saurait trop se garantir. L'acétate d'argent est employé avec avantage; l'hyposulfite, qu'on prépare en ajoutant de l'hyposulfite alcalin au nitrate ou au chlo-

rure, exige un courant plus fort que pour décomposer le nitrate.

L'ammoniure d'argent ne présente aucun avantage, et expose à des accidents quand il se forme de l'argent fulminant.

L'emploi de l'argent permet d'avoir un dépôt épais sur plaque gravée en acier donnant un relief ; ce dépôt sert ensuite à obtenir un dépôt de cuivre qui reproduit la plaque gravée primitive.

On n'a encore fait que peu de recherches pour déposer d'autres métaux que le cuivre, l'or et l'argent en couches épaisses à l'aide de l'électricité. Nous devons dire seulement que l'on s'est servi du sulfate de zinc pour obtenir ce dernier métal. On a proposé d'employer l'acétate de plomb étendu, acidulé avec de l'acide acétique, pour avoir une précipitation en masse cohérente de ce métal ; pour déposer l'étain, on a fait usage de la dissolution dans l'eau regale, acidulée également par l'acide acétique. Nous ajouterons encore que le platine a été obtenu en couches épaisses par MM. Lanaux et Roseleur, en suivant le procédé indiqué page 232.

Quant aux alliages, la question n'est pas encore résolue pour obtenir des dépôts homogènes en couches épaisses ; nous ne pourrions que répéter ici ce que nous avons dit précédemment à propos du bronzage page 234, car les dépôts métalliques ne se produisent pas en raison des proportions des sels dans un mélange déterminé, mais bien en raison de leurs proportions relatives, de la facilité avec laquelle les sels sont décomposés et de l'activité du courant ; on a bien pu avoir des couches minces de bronze, de laiton, mais, du moment où l'on a voulu augmenter l'épaisseur des dépôts, on a obtenu des lames cassantes qui n'ont pu être utilisées.

Applications diverses de la galvanoplastie. La galvanoplastie est appliquée aujourd'hui à plusieurs arts qui en retirent un parti avantageux. On reproduit, par les procédés que nous avons décrit, des monnaies, des médailles ; on a fait les planches qui servent à imprimer les timbres-postes, les billets de banque, les cartes à jouer ; on copie les cachets, les sceaux, les empreintes en plâtre ; on obtient des creux copiés sur des surfaces en relief ; on fabrique des moules obtenus sur des fruits, des végétaux, etc. ; on l'a appliquée à l'art du fondeur, à la reproduction des caractères d'imprimerie ; à celle des planches en cuivre unies ou gravées, à la reproduction des planches gravées sur bois, à celle des images daguerriennes, à la gravure sur cuivre ; enfin ces applications sont fort nombreuses, puisque c'est, pour ainsi dire, un métal que l'on coule à froid, et qui prend avec une fidélité merveilleuse les empreintes

des différents corps sur lesquels on le dépose. Nous allons donner quelques détails sur ces applications, qui, joints à ce qui a été dit précédemment, permettront de montrer tout le parti qu'on peut tirer des décompositions électro-chimiques.

Pour reproduire en cuivre une monnaie ou une médaille, on peut procéder de trois manières différentes, ainsi qu'on l'a vu plus haut: 1° on opère directement sur la pièce qui représente l'électrode négative; on obtient ainsi l'image en creux, que l'on met de nouveau en expérience pour l'avoir en relief, mais on court le risque d'altérer le modèle; 2° on prend l'empreinte de la médaille avec un alliage fusible, de sorte que la première opération galvanoplastique donne immédiatement le relief; 3° on prend l'empreinte avec une des substances plastiques précédentes indiquées page 253, et l'on opère alors comme nous l'avons dit quand il s'agit d'avoir la reproduction de la médaille en cuivre.

Pour avoir une médaille en or, on doit opérer sur une surface dorée ou argentée. Dans le premier cas, on peut employer une dissolution très-concentrée d'or, et une pile de quatre à douze couples; dans le second, la dissolution doit d'abord être très-faible, et l'on augmente sa force aussitôt que la couche d'or déposée a une certaine épaisseur.

Les médailles en argent s'obtiennent avec les dissolutions de cyanure, de sulfate, de nitrate ou d'acétate d'argent, ainsi qu'on l'a dit plus haut. On peut espérer pouvoir obtenir également des médailles ou des monnaies en platine, en palladium, en suivant les mêmes principes.

Dans la reproduction des médailles, il faut éviter avec le plus grand soin l'adhérence des bulles d'air au moule, car on ne pourrait pas en reproduire toutes les finesses. Cela arrive surtout quand on opère sur des moules creux. Pour parer à cet inconvénient, il faut examiner la médaille après l'avoir mise pendant quelque temps dans la dissolution, pour voir s'il y a des bulles, et les faire disparaître en chauffant légèrement.

Pour reproduire les cachets en cire, on les recouvre d'une couche très-mince de plombagine que l'on étend avec une brosse dure; on introduit l'extrémité chauffée d'un fil fin de métal dans le bout du cachet, en appliquant encore autour du point d'insertion un peu de plombagine; on met ensuite la pièce en action.

Si l'on veut déposer le cuivre sur des fruits, des végétaux, etc., on prépare les moules de la manière suivante: on frotte tous ces

objets avec de la plombagine, et on enfonce vers la queue une petite épingle, qui sert à établir la communication avec le pôle négatif de l'appareil électro-chimique; le reste de l'opération se fait comme ci-dessus. On obtient ainsi une empreinte qui est la représentation la plus exacte de l'objet.

Une des belles applications de la galvanoplastie est, sans aucun doute, celle qui est relative à l'art du fondeur. Quand l'objet est un bas-relief peu étendu, on commence par prendre le creux en plâtre, en gutta-percha ou en gélatine, que l'on revêt intérieurement de plombagnie étendue avec soin sur toute la surface, puis on met en action. S'il s'agit d'une statuette en ronde bosse de petite dimension, et qu'il soit possible d'en avoir la reproduction d'une seule pièce, après avoir pris le creux de chaque moitié et les avoir préparées avec la plombagine, on les rapproche, on établit les communications avec l'appareil voltaïque, et l'on procède au dépôt métallique.

Si l'original a des dimensions telles qu'il faille employer des vases d'une très-grande capacité, on procède de la manière suivante : les diverses parties du moule en creux, après avoir été revêtues intérieurement de plombagine, sont réunies ensemble avec de la cire ou du plâtre rendu imperméable, de manière à former une capacité propre à recevoir la dissolution. On se sert d'une forte batterie et d'une dissolution un peu étendue; on en agit ainsi, parce que le volume de la batterie n'est pas proportionné à l'étendue de la surface de l'original. Le morceau de cuivre qui forme l'électrode positive doit avoir la plus grande étendue possible, et être placé très-près du moule en plâtre, afin de diminuer la résistance à la conductibilité du liquide. L'épaisseur à donner au cuivre dépend de la grandeur du sujet; elle varie depuis un jusqu'à plusieurs millimètres.

On ne peut avoir en général une ronde bosse d'une seule pièce; il faut agir sur des parties séparées que l'on soude, soit par les procédés ordinaires, soit à l'aide d'un dépôt électro-chimique. On peut souder à l'argent ou à l'étain, et recouvrir ensuite électro-chimiquement la surface des soudures d'une couche de métal semblable à celui qui constitue la ronde bosse. Pour atteindre ce but, on avive la surface de la soudure, on la circonscrit au moyen du mastic de vitrier, en formant une espèce d'auge que l'on remplit de la dissolution métallique où plonge un fil de même métal en relation avec le pôle positif d'un couple voltaïque; bientôt la soudure est recouverte du dépôt métallique. Dans le cas où il se forme des protubérances, on les fait disparaître avec une lime douce.

On pourrait souder immédiatement en réunissant les parties de manière à ce que l'un des bords soit simplement avivé et se rende dans un creux pratiqué dans l'autre; mais il faudrait pour cela que le dépôt eût une certaine épaisseur.

Les moules destinés aux copies stéréotypées, et qui ne sont autres que les empreintes en creux des pages composées, prises directement soit avec un métal, soit avec du plâtre, servent également pour l'électro-typie. Ainsi tout ce qui a été dit précédemment relativement à la préparation des moules et à leur usage, trouve ici une application, de sorte que nous n'avons rien à y ajouter. Il faut seulement que le dépôt soit lent, afin qu'il ait toute la dureté désirable.

On prépare des planches galvaniques de cuivre pur qui servent à la gravure et présentent une surface aussi unie que celle de l'original. En les martelant et les frottant avec du charbon, on leur donne de l'élasticité. Ces planches s'obtiennent au moyen d'une plaque polie, à la face postérieure de laquelle est soudée une lame de métal qui est mise en relation avec le pôle négatif de l'appareil voltaïque. Mais, au lieu de la plonger de suite dans la dissolution de sulfate de cuivre, après avoir élevé sa température pour effectuer la soudure, on la place dans un lieu frais pendant vingt-quatre heures : l'expérience a prouvé que sans cette précaution il serait à craindre que l'original n'adhérât à la copie. On emploie un appareil disposé comme l'indique la figure 140, page 262; et la plaque à recouvrir est disposée horizontalement au fond du vase ou verticalement. La texture du métal ou son état moléculaire dépend de diverses causes signalées précédemment, et en particulier de l'intensité du courant; on règle celle-ci en augmentant ou en diminuant la distance qui sépare l'électrode positive du moule. Tous les deux ou trois jours, il faut changer, s'il est nécessaire, l'acide de l'appareil voltaïque et les plaques de zinc, et voir si le morceau de cuivre servant d'électrode positive n'a pas besoin également d'être remplacé.

On ne peut dire quel est le temps nécessaire pour la confection d'une plaque, attendu qu'il dépend de l'épaisseur qu'on veut lui donner, de la force de l'appareil voltaïque, de la densité de la dissolution, et de la distance qui sépare les électrodes dans l'appareil de décomposition. Le temps le plus court est de 24 à 36 heures. En opérant avec l'appareil simple et de l'acide étendu, il faut une semaine et plus.

Le procédé pour reproduire des planches de cuivre gravées avec la plus grande exactitude, est absolument le même que pour avoir

des planches de cuivre unies. Le dessin gravé étant en creux, il faut commencer par obtenir une copie en relief, en suivant la même marche que pour avoir une plaque unie. Ainsi qu'on l'a dit plus haut, les meilleurs résultats sont obtenus en déposant sur la plaque de cuivre elle-même du cuivre par la méthode galvanique afin d'avoir un relief qui, copié une seconde fois, donne la reproduction du type. On doit placer les planches horizontalement et opérer lentement, afin que le dépôt du cuivre soit dans un état convenable de dureté. On a quelquefois opéré en prenant une empreinte avec une plaque de plomb propre et bien décapée : à cet effet, on place cette lame dans une presse à imprimer en taille-douce, au-dessus une plaque de fer, et au-dessous la planche gravée; puis on soumet le tout à l'action de la presse. Mais comme ce mode d'opérer courbe la planche gravée, on pare à cet inconvénient en plaçant sur la plaque de plomb, d'abord une plaque en cuivre, et au-dessous de la planche gravée une planche métallique; on trouve que c'est celle-ci qui se courbe. On peut aussi prendre un moule de la planche gravée avec de la cire ou de la gutta-percha, et opérer sur ce relief en se conformant aux indications données; mais on obtient de moins bons résultats qu'en se servant de la planche gravée elle-même ou de l'empreinte en plomb. La planche obtenue ayant une surface postérieure plus ou moins rugueuse, on est forcé de l'unir avant de procéder au tirage. Si la planche est mince, on soude à la face postérieure, pour lui donner de la solidité, une autre plaque en étain ou en fer; on ne doit employer néanmoins ce moyen que lorsqu'on y est forcé, attendu que la dilatation inégale des métaux, quand on élève la température, fait courber le moule.

Les planches en acier ne pouvant être placées dans aucune des dissolutions de cuivre en usage, telles que celles de sulfate, de nitrate ou de chlorure, il est préférable d'opérer un dépôt avec de l'argent, puis sur ce premier dépôt de reproduire le type en cuivre. On peut aussi prendre une empreinte avec du plomb, de la cire ou du plâtre, sur laquelle on fait déposer le cuivre, après les préparations préalables.

Pour reproduire les planches gravées sur bois, on commence par prendre une copie en creux, en recouvrant la surface supérieure d'une couche de plombagine, et sa surface postérieure et ses bords avec de la cire ou de la graisse, pour empêcher l'absorption. L'opération se continue ensuite comme ci-dessus. On peut aussi obtenir l'empreinte en creux, avec de la cire, du plâtre, du papier doré

ou argenté que l'on introduit dans les tailles au moyen d'une pression, ou du papier métallisé; mais il faut, pour empêcher le papier de s'imbiber, qu'il soit enduit d'un mélange suffisamment chaud d'essence et de cire, dans des proportions telles que le papier ne devienne pas cassant.

M. Spencer, auquel la galvanoplastie doit tant de recherches, a indiqué le procédé suivant pour graver en relief: on recouvre, à l'aide de la chaleur, une des faces d'une planche de cuivre préparée pour la gravure ordinaire, d'une couche de cire; on dessine ensuite sur cette planche avec une pointe fine; on enlève la cire avec un burin, en ayant l'attention de ne pas laisser de cire dans les tailles, afin que le cuivre soit à nu. Cette opération faite, on plonge la planche dans l'acide nitrique étendu, trois parties d'eau pour une d'acide, et on l'y laisse jusqu'à ce que les tailles soient légèrement corrodées; on la retire et on la met dans la dissolution de sulfate de cuivre en faisant fonctionner l'appareil voltaïque pour obtenir la copie en relief. Si la surface du cuivre n'était pas parfaitement nette dans les tailles, le cuivre déposé n'adhérerait pas avec une force suffisante, et se détacherait aisément en enlevant la cire.

M. Spencer a indiqué une autre cause de l'adhérence imparfaite du cuivre déposé; s'il se trouve dans la dissolution de cuivre déposé une petite quantité de plomb, ce métal, en se précipitant avant le cuivre, forme une couche très-fine qui s'oppose à l'adhérence du cuivre déposé ensuite.

On peut également, sur une planche en cuivre recouverte de vernis de graveur, avoir une gravure en relief, c'est-à-dire permettant le tirage des épreuves, non pas à la manière des gravures en taille-douce, mais bien d'après les procédés typographiques ordinaires: il suffit de déposer électro-chimiquement une couche d'or sur les parties dont on a enlevé le vernis avec un burin, puis de nettoyer totalement la surface et de faire mordre ensuite la plaque de cuivre; l'acide n'attaque que les parties dépourvues d'or, et les parties saillantes sont celles que le burin ou le style avait parcouru primitivement.

M. Smée, dans les procédés ordinaires de gravure, au lieu de faire mordre directement par l'acide nitrique étendu le cuivre mis à nu avec une pointe fine sur la planche recouverte d'une couche de vernis, emploie pour cela l'action de l'électricité. Cette planche est plongée dans la dissolution de sulfate de cuivre et mise en communication avec le pôle positif d'un appareil composé de 1 ou 2 couples à courants constants, avec lesquels on complète le circuit

comme à l'ordinaire. La décomposition ne tarde pas à avoir lieu; l'oxygène et l'acide sulfurique sont transportés sur la planche et dissolvent le cuivre dans les points où les traits ont été dessinés; par ce moyen l'action de l'acide est partout uniforme. La plaque négative ne doit pas avoir une surface plus grande que celle de la planche sur laquelle on exécute la gravure, dans la crainte que quelques traits soient plus profondément creusés que d'autres. S'il y a des parties où les traits soient moins nombreux que dans d'autres, on doit les abriter de l'action de l'acide, avant les autres, à l'aide du vernis, afin qu'il y ait uniformité dans les creux. On y supplée, en recourbant la plaque négative placée vis-à-vis de celle sur laquelle on grave, de manière à être plus éloignée des parties que l'on veut épargner.

Avec ce mode de graver, on a les avantages suivants : 1° on évite les exhalaisons de gaz nitreux ; 2° on a une plus grande uniformité d'action ; 3° on obtient plus rapidement des creux ; 4° les creux peuvent avoir la profondeur qu'on veut ; 5° les traits sont d'une grande netteté ; 6° enfin il ne se dégage aucune bulle de gaz ; tandis que dans le procédé en usage les bulles, en adhérant plus ou moins au métal, produisent une inégalité d'action sur ce dernier. En raison de la facilité qu'on éprouve à produire des creux plus ou moins profonds, rien n'est plus simple que d'obtenir des gradations du clair à l'obscur, quand on a du goût et de l'adresse.

M. Kobbeell, de Munich, a appliqué la galvanoplastie à un genre particulier de gravure dont nous devons faire mention. Son procédé consiste à dessiner et à laver au pinceau, avec une couleur transparente, sur une planche d'argent ou de cuivre, les objets que l'on veut reproduire sur une planche en taille-douce. Les vigueurs sont données par les plus grandes épaisseurs de couleur, les demi-teintes par les épaisseurs moindres, et les lumières par l'absence de toute couleur. C'est ainsi que l'on forme des sépia. L'on dépose sur ce dessin une couche de cuivre assez épaisse pour résister à la pression; on a de cette manière en creux les teintes les plus épaisses. En remplissant ensuite ces creux d'une couleur transparente que l'on dépose sur le papier au moyen d'une presse, on obtient une épreuve identique avec l'original.

On a également proposé de dessiner sur du savon ou sur une matière peu résistante, et ensuite, après avoir métallisé la surface, d'opérer le dépôt du cuivre, qui donne un relief servant à tirer des planches gravées en taille douce par un second dépôt galvanique.

On a fait, il y a quelque temps, une application de la galvanoplastie que nous mentionnerons également : on place entre une plaque de cuivre et une plaque de plomb une feuille, une fleur, un objet que l'on veut reproduire, puis, on presse le tout ; le corps laisse une empreinte en creux sur le plomb ; on dépose alors sur cette plaque une lame de cuivre qui reproduit en relief la feuille ou l'objet pressé ; si l'on fait un second dépôt sur le premier, on a une lame de cuivre pouvant donner à l'impression une épreuve des feuilles ou des objets employés ; si on colore les épreuves de différentes manières, on obtient des effets assez beaux, mais les objets sont nécessairement déformés.

On reproduit par la galvanoplastie les épreuves daguerriennes en déposant du cuivre sur la surface de la plaque où se trouve l'image ; après la séparation du dépôt, on a sur celui-ci une image semblable à celle de l'original, si ce n'est que la teinte générale est celle du cuivre rouge. Cet effet provient de ce que sur la plaque daguerrienne les ombres sont formées par le bruni de la plaque, et les clairs par les parties mates ; or, la surface du dépôt galvanique présentant le bruni là où la plaque est brunie, il s'ensuit que l'image produite sur ce dépôt doit être semblable à celle de l'original, si ce n'est qu'elle est symétrique.

M. Grove a proposé de placer les lames daguerriennes au pôle positif d'un appareil voltaïque dans des dissolutions qui attaquent l'argent et laissent le mercure, afin de transformer ces lames en plaques gravées.

Il a eu égard successivement dans ses expériences : 1° à la quantité d'électricité formant le courant ; 2° à son intensité ; 3° à la distance entre les électrodes ; 4° à la durée de l'opération ; 5° à la solution à employer. Voici les résultats qu'il en a déduits :

Pour avoir le maximum d'action quantitative, il faut que les électrodes soient de même dimension que les plaques génératrices, c'est-à-dire que l'aire de la section du liquide soumis à la décomposition soit la même dans toute l'étendue du circuit du courant.

Un couple a suffi pour donner de bons résultats, mais on a reconnu qu'il fallait rapprocher les électrodes aussi près que possible, afin d'avoir une uniformité d'action sur toute la plaque ; on s'est arrêté à la distance de 5 millimètres, qui a été fixée pour l'intervalle que l'on doit laisser entre les lames afin que le gaz dégagé sur la lame négative n'adhérât pas à la plaque à graver.

La durée de l'opération dépend de l'intensité du courant : avec un couple à acide nitrique, 25 à 30 secondes ont paru suffire.

La solution employée ne peut être indiquée d'une manière explicite, car on peut en varier la nature. En admettant que les lumières sont dues au mercure, et les ombres à l'argent, il s'agit de trouver une solution qui attaque l'un et ne touche pas l'autre. En opérant avec une solution qui attaquerait l'argent, mais non le mercure, on aurait une planche gravée qui donnerait des images positives, c'est-à-dire que les clairs seraient les mêmes que dans la nature. Malheureusement, ces deux métaux sont si rapprochés dans leurs rapports électriques, qu'il est bien difficile de trouver une solution qui, agissant sur l'un, soit sans action sur l'autre. Après plusieurs essais, on a trouvé que l'acide chlorhydrique devait être considéré comme le meilleur. Voici, du reste, l'appareil et la manipulation adoptés par M. Grove, conjointement avec M. Gassiot : dans un bâti en bois on pratique deux cavités placées à 5 millimètres de distance l'une de l'autre, et dans lesquelles on glisse : 1° la plaque qu'il s'agit de graver ; 2° une plaque de platine de même dimension. Pour assurer une évolution prompte et égale de l'hydrogène, cette dernière est platinée; car si l'hydrogène adhère en un point quelconque de la planche formant l'électrode négative, les portions opposées de l'électrode positive éprouvent proportionnellement une moindre action. Le dos et les bords de la plaque daguerrienne sont vernis avec une solution de gomme laque, et l'on avive le métal sur un des bords pour établir la communication avec la pile. Le bâti en bois, avec ses deux plaques, est ensuite placé dans un vase en verre ou en porcelaine rempli d'une solution composée de deux volumes d'acide chlorhydrique et d'un volume d'eau distillée; deux fils forts en platine provenant d'un simple couple de la batterie à acide nitrique, sont mis en contact avec les électrodes pendant trente secondes.

En enlevant la plaque, la lavant avec de l'eau distillée, si le métal est homogène, elle présente un beau dessin couleur de terre de Sienne, de l'image originale; cet effet est dû à ce que le chlore provenant de la décomposition électro-chimique de l'acide chlorhydrique, en attaquant les parties de la lame où l'argent est à nu, produit un sous-chlorure de couleur foncée. On place la lame dans un vase contenant une très-faible solution d'ammoniaque, et on frotte doucement sa surface avec du coton très-mou, jusqu'à ce que le dépôt soit dissous; on lave ensuite cette plaque, et on la sèche

avec soin. On a alors une planche qui représente la gravure parfaite du dessin original, et qui donne par suite une image positive.

On doit observer toutefois que si les plaques sont gravées à une profondeur suffisante pour une bonne impression, quelques-unes des lignes les plus fines de l'original doivent empiéter les unes sur les autres, ce qui altère nécessairement la beauté des images. Si, d'un autre côté, l'action a été de peu de durée, et que l'on ait une gravure exacte du dessin original, le nettoyage de la plaque en détruit aussitôt toute la beauté; et, comme l'encre d'imprimerie ne pénètre pas dans les traits les plus fins de la gravure, on n'a au tirage que des épreuves médiocres. Ainsi ce procédé, quoique simple et donnant une gravure peu profonde, demande une certaine habileté de manipulation.

Nous signalerons encore comme se rapportant aux procédés galvanoplastiques le dépôt de cuivre en couche assez mince sur la surface des plâtres, statuettes, etc., pour leur donner l'apparence de bronzes; si l'on recouvre ensuite le dépôt avec du laiton, et qu'on lui donne l'apparence de bronze d'après les procédés indiqués page 234, on aura tout à fait changé l'aspect du plâtre.

On a recouvert également de cette manière les objets en verre et en faïence d'une couche plus ou moins épaisse de cuivre métallique; il suffit pour métalliser leur surface de faire adhérer la plombagine au verre, ou à la faïence, à l'aide d'un vernis, et ensuite on opère le dépôt du métal d'après les procédés indiqués dans ce livre.

18.

LIVRE VIII.

TRAITEMENT ÉLECTRO-CHIMIQUE DES MINERAIS D'ARGENT, DE PLOMB ET DE CUIVRE.

CHAPITRE PREMIER.

Préparations diverses à faire subir aux minerais d'argent, de plomb et de cuivre.

Le traitement des minerais d'argent, de plomb et de cuivre par la voie humide, repose sur la propriété que possèdent le chlorure d'argent et le sulfate de plomb de se dissoudre dans une solution saturée de sel marin (chlorure de sodium), et le sulfate de cuivre dans l'eau. Il faut donc, avant tout, exposer comment on chlorure l'argent, et comment on sulfatise le plomb et le cuivre dans leurs minerais respectifs.

Chloruration de l'argent dans ses minerais par la voie humide. L'argent se trouve dans ses minerais tantôt à l'état métallique, tantôt combiné avec le soufre, l'arsenic, le chlore, le brome ou l'iode, tantôt à l'état de double sulfure, avec le plomb, le fer, le cuivre et l'arsenic ; tantôt enfin il constitue des antimonio-sulfures, des arsénio-sulfures et des alliages avec le mercure et l'antimoine. Pour décomposer ces minerais et transformer l'argent en chlorure, on emploie la voie humide ou la voie sèche, selon leur composition ; car tel minerai se chlorure immédiatement par la voie humide, tandis que tel autre ne peut l'être que par la voie sèche. Les minerais qui renferment l'argent à l'état métallique ou à l'état de simple sulfure se trouvent dans la première classe ; les sulfures multiples, dans la seconde. Commençons par la voie humide.

La première opération à faire lorsque l'on veut chlorurer un minerai d'argent est de le réduire en poussière très-ténue dans un moulin, ou dans un arastre, comme en Amérique, afin que le traitement puisse atteindre les parties métalliques renfermées dans la gangue. On arrive plus complétement à ce but en tamisant le minerai après l'avoir moulu, ou en le lavant par lévigation et repassant au moulin les parties les plus grosses. Cette préparation, qui est également indispensable dans le traitement des minerais d'argent par l'amalgamation ou au patio, s'exécute avec une grande perfection au Mexique, surtout dans les mines de Guanaxuato, où le minerai traité est d'une finesse extrême. En un mot, une bonne chloruration par la voie humide dépend du grand état de division des parties. Dans la chloruration par la voie sèche, il n'est pas aussi indispensable de bien triturer le minerai, attendu que le feu achève ce que l'action mécanique n'a pas fait. Cela est tellement vrai, qu'à Freyberg, où l'on chlorure par la voie sèche, on trouve souvent que les résidus ne renferment que 0,00005 à 0,00006 d'argent après le traitement dans les tonnes.

Quand il s'agit de l'amalgamation au patio, dans laquelle l'incorporation ou l'addition de mercure, ou du moins d'une portion, s'opère en même temps que l'addition du sel marin et du magistral (sulfate de cuivre), le mercure décompose peu à peu le chlorure d'argent, au fur et à mesure qu'il se forme, pour se combiner avec lui ; il nettoie la surface des minerais d'argent, l'avive, et rend par conséquent plus active l'action des agents chlorurants. C'est cette considération qui a prouvé aux Américains qu'il valait mieux incorporer le mercure en même temps qu'on y ajoutait le sel et le magistral, que de chlorurer immédiatement, bien que l'on perdît plus de mercure. On retire effectivement plus d'argent, dont l'excédant compense et bien au delà la perte de mercure.

Dans la chloruration par la voie humide, il faut donc de toute nécessité remuer continuellement le minerai pour enlever la couche de chlorure d'argent au fur et à mesure qu'elle se forme. Le traitement électro-chimique achève au surplus, comme on le verra, la chloruration quand elle n'est pas terminée au moment où on le commence.

Les substances employées pour opérer la chloruration sont le sel marin (chlorure de sodium), le sulfate de cuivre ou le sulfate de peroxyde de fer, dans des proportions qui dépendent de la composition du minerai et de sa teneur en argent. Ces proportions varient

pour le sel marin de 0,05 à 0,10, et pour le sulfate de cuivre de 0,03 à 0,05 du poids du minerai.

Le sulfate de cuivre en contact avec le sel marin se change en bichlorure, lequel réagit sur l'argent métallique et sur son sulfure pour les changer en chlorure d'argent, tandis qu'il se forme du protochlorure de cuivre et du sulfure de cuivre. Le protochlorure se change en bichlorure et en oxychlorure.

Le persulfate de fer se comporte comme le sulfate de cuivre; seulement les réactions sont moins actives.

Le protosulfate de fer du commerce n'agit qu'au bout d'un certain temps, quand il est changé en persulfate ; c'est alors seulement qu'il peut décomposer le sel marin.

M. Berthier a montré l'action qu'exerce sur l'argent à l'aide de la chaleur, un magistral ancien, composé de sulfate de fer, d'alun et de sel marin; il a fait bouillir 10 grammes de magistral avec 1 gramme d'argent en poudre et une quantité d'eau suffisante pour que la dissolution fût presque saturée, puis il l'a rapprochée jusqu'à consistance sirupeuse. Le dépôt lavé, traité par l'ammoniaque et par l'acide nitrique, a donné une quantité considérable de chlorure d'argent.

Le sel marin ne paraît pas nécessaire pour que le persulfate de fer attaque l'argent, car, à la chaleur de l'ébullition, celui-ci s'oxyde et se transforme en sulfate, en remuant la totalité, et le peroxyde de fer passe à l'état de protoxyde.

Les expériences suivantes montrent comment se comportent les deux sulfates de fer et de cuivre dans la chloruration de l'argent :

1° On a pris 490 kilogrammes de minerai d'argent non sulfuré appelé *pacos*, d'une teneur de 0,0008, et 185 litres d'eau salée marquant 20° à l'aréomètre de Baumé, dans lesquels on a fait dissoudre 20 kilogrammes de protosulfate de fer et 2 kilogrammes de sulfate de cuivre. On a exagéré les proportions du sulfate de fer, puisqu'il eût suffit d'en employer 10 kilogrammes.

Le mélange de la farine minérale et de la solution a été effectué sur une aire bitumée, et on a remué le tout fréquemment ; cinq jours après, une prise d'essai de 25 grammes, épuisée par la dissolution du sel marin, et essayée par la voie sèche, a indiqué une teneur de 0,00004. La chloruration était donc complète, car cette teneur est dans la limite des erreurs que l'on commet dans les essais quand on emploie de la litharge du commerce comme fondant.

La boue minérale avait un goût très-astringent, qui indiquait

un excès de protosulfate de fer. Quant au sulfate de cuivre, il était non-seulement inutile, mais encore nuisible, parce qu'il a rendu cuivreux l'argent que l'on a retiré. Cette expérience prouve que l'on peut employer le protosulfate de fer, mais avec la condition toutefois de remuer souvent pour faire passer le protochlorure de fer à l'état de perchlorure.

2° 270 kilogrammes du même minerai ont été mis en expérience comme il suit :

On a commencé par mélanger sur l'aire 270 kilogrammes avec 100 litres d'eau salée à 20°; puis on a versé dessus peu à peu, et en remuant continuellement avec le râble, 9 litres d'acide hydrochlorique du commerce; on a continué de remuer de temps à autre pendant cinq jours. Le dernier jour, le minerai essayé avec la solution d'eau salée n'a donné que des traces de chloruration; mais, ayant été lavé pour enlever l'excès d'acide, on a trouvé que la chloruration était achevée, car une prise d'essai, après épuisement avec l'eau salée, ne renfermait plus que 0,00004 d'argent.

3 kilogrammes d'acide chlorhydrique eussent suffi; le perchlorure de fer formé par l'addition de cet acide, en réagissant immédiatement sur l'argent, a chloruré ce dernier, de même que lorsque l'on opère avec les sulfates.

3° 300 kilogrammes de terre d'affinage dans laquelle l'argent était à l'état métallique, ont été mêlés avec 6 kilogrammes de protosulfate de fer, 2 kilogrammes de sulfate de cuivre et une quantité d'eau saturée de sel marin, suffisante pour former du tout une masse pâteuse qu'on a étendue sur une aire en bitume. Le tout a été remué trois fois par jour. Le huitième jour, on a pris 25 grammes, qui, après qu'on eût enlevé le chlorure d'argent, ont donné à l'essai 0,00005. La chloruration était donc terminée.

La chloruration n'a marché aussi bien que parce que l'argent qui provenait de la décomposition du sulfate se trouvait dans un grand état de division.

Nous reviendrons sur la chloruration de l'argent métallique, en exposant le résultat du traitement de minerais provenant de divers gisements du Mexique et du Pérou.

Le sulfure d'argent peut être chloruré complétement avec les mêmes agents quand il est très-divisé; car, s'il se trouve en lamelles ou en petits fragments, il n'y a que la surface qui le soit, à moins de faire subir un frottement aux parties en les passant sous des meules pour enlever le chlorure; ce moyen n'est pas praticable en industrie.

L'acide sulfurique en présence du sel marin peut chlorurer l'argent ou son sulfure en peu de temps; à l'instant où l'on mêle la bouillie métallique formée de minerai et d'eau salée, avec l'acide sulfurique, le sel marin est décomposé; il y a formation d'acide chlorhydrique, de sulfate de soude et de perchlorure de fer; une portion de l'acide sulfurique, en réagissant sur le peroxyde de fer, forme du persulfate qui contribue également à la chloruration. L'expérience suivante montre le parti avantageux que l'on peut retirer de l'emploi de l'acide sulfurique :

10 kilogrammes de schlamms, dits terre rouge d'Huelgoat (partie pauvre du minerai pulvérisé), ont été mêlés avec une quantité suffisante d'eau salée, à la température de 60°, pour que la pâte fût à demi liquide. On a versé dessus peu à peu un demi-kilogramme d'acide sulfurique du commerce. Il s'est produit une vive effervescence. On a remué le mélange de temps à autre, et le vase a été recouvert avec une étoffe de laine. Vingt-quatre heures après, les deux tiers de l'argent étaient chlorurés. Le tout fut ensuite abandonné à l'action spontanée et remué de temps à autre : huit jours après, la chloruration était complète.

Quand l'acide hydrochlorique est commun, et que les minerais que l'on veut chlorurer renferment du peroxyde de fer, on chlorure rapidement en faisant un mélange du minerai réduit en farine, avec une solution saturée de sel marin, comme on l'a vu précédemment, et en ajoutant, suivant la teneur en argent, de 0,01 à 0,02 d'acide hydrochlorique; il se forme rapidement du perchlorure de fer, qui agit immédiatement. Ce procédé est un des plus efficaces.

Autre méthode de chloruration. On sait que, lorsque l'on verse une seule goutte d'acide nitrique dans une solution de sel marin où se trouve une lame d'or, il se forme immédiatement de l'eau régale qui réagit sur l'or; on met à profit cette réaction pour chlorurer l'argent.

100 kilogrammes de terre d'affinage, ayant une teneur de 0,0044, ont été mélangés avec 5 kilogrammes de sel marin, 2 kilogrammes d'acide nitrique, et une quantité d'eau suffisante pour former une pâte demi-liquide. En peu de jours la chloruration était effectuée. Les résidus ont donné à l'essai 0,00008 d'argent. 600 kilogrammes ont été traités avec le même succès.

On a pris 100 kilogrammes de schlamms d'Huelgoat, renfermant 0,0008 d'argent en partie à l'état métallique et en partie combiné

avec des pyrites cuivreuses ou de la galène, et on les a mélangés dans une cuve en bois dont on avait élevé préalablement la température à 50° avec de l'eau saturée de sel marin. L'eau fut ajoutée par portion, afin que le mélange s'effectuât bien; après en avoir ajouté 60 litres, le schlamm formait une pâte demi-liquide, parfaitement homogène. On versa dessus peu à peu 1 kilogramme d'acide nitrique du commerce, en ayant l'attention de remuer continuellement; il se produisit une vive effervescence avec un dégagement abondant de gaz nitreux. Une demi-heure après, on ajouta de nouveau un demi-litre du même acide, et l'on remua le mélange. Le dégagement de gaz nitreux se manifesta de nouveau avec effervescence. Un quart d'heure après, on versa peu à peu, en remuant continuellement, un litre d'acide nitrique; la matière se boursoufla comme les deux premières fois: on cessa alors d'ajouter de l'acide; mais on continua de remuer d'heure en heure jusqu'au lendemain; la cuve dans laquelle se faisait l'opération, étant près d'un foyer de chaleur, la température s'est maintenue à 40°.

Vingt heures après, une prise d'essai, ayant été épuisée par l'eau salée, ne renfermait plus que des traces inappréciables d'argent. Cette expérience prouve qu'en versant successivement 3 kilogrammes d'acide nitrique du commerce sur 100 kilogrammes de terre rouge en pâte demi-liquide avec de l'eau salée à 50° de température on chlorure l'argent en vingt-quatre heures. L'élévation de température est indispensable pour que la décomposition des pyrites s'effectue.

En opérant à la température ordinaire, le dégagement du gaz est très-faible, et cesse même assez promptement. La chloruration exige alors plus de temps pour s'effectuer.

Il arrive quelquefois qu'en suivant toutes indications données pour la chloruration, l'emploi des réactifs ordinaires, l'ammoniaque ou la solution saturée du sel marin, n'accuse aucune trace de chlorure d'argent après l'opération, bien que ce composé se trouve dans le minerai; les observations suivantes en fournissent la preuve :

On a pris 500 grammes de schlamms du minerai d'Huelgoat, 15 grammes de sel marin, 9 grammes de protosulfate de fer avec une quantité d'eau suffisante pour en former une pâte demi-liquide; le mélange a été remué deux fois par jour. Au bout de cinq jours, on a commencé les essais, pour savoir si l'argent se chlorurait; on a trouvé que l'opération marchait d'une manière satisfaisante. Le dixième jour, la masse étant devenue compacte par suite de l'éva-

poration de l'eau, on s'aperçut que la quantité de chlorure d'argent à l'état libre diminuait au lieu d'augmenter. Au bout de seize jours, une grande partie de l'eau ayant été vaporisée, la masse était devenue tout à fait solide. On en prit quelques grammes pour l'essayer, d'une part avec l'ammoniaque, de l'autre avec la solution saturée de sel marin et l'eau. On trouva que ces deux réactifs ne pouvaient servir à mettre en évidence le chlorure d'argent formé dans les derniers temps de l'opération; cependant il était impossible d'admettre que l'argent, après avoir été chloruré, fût repassé à l'état métallique. On pensa qu'il s'était formé un double chlorure de fer et d'argent, insoluble dans l'ammoniaque et dans la solution de sel marin. Pour vérifier cette conjecture, on a lavé le minerai dans l'eau : l'eau de lavage renfermait du perchlorure de fer. Il devint facile ensuite de retirer le chlorure d'argent, soit avec la solution de sel marin, soit avec l'ammoniaque.

L'eau acidulée par l'acide sulfurique détruit plus promptement et plus complétement encore que l'eau pure la combinaison de double chlorure. On verra plus loin que très-probablement l'argent était à l'état de sous-chlorure dans la double combinaison dont nous venons de signaler l'existence.

Les observations précédentes montrent que lorsqu'on chlorure par la voie humide, il faut que la masse soit constamment humide et qu'il y ait toujours une quantité suffisante de magistral, pour éviter la formation de double chlorure. Cette condition est importante, puisque ce composé, étant insoluble dans l'eau salée, ne peut être décomposé ni par le fer, ni par le mercure, en sorte que l'argent qui s'y trouve échappe entièrement à l'amalgamation et au traitement électro-chimique. C'est ce motif qui nous engage à entrer dans de nouveaux détails sur les circonstances qui accompagnent la formation du double chlorure de fer et d'argent.

Lorsque l'on décompose le chlorure d'argent en solution dans le sel marin avec des lames de fer, il se forme un protochlorure de fer, par suite de l'échange du chlore entre l'argent et le fer; mais comme le chlorure d'argent peut passer à l'état de sous-chlorure sous l'influence de la lumière, et que le protochlorure de fer se transforme au contact de l'air en deutochlorure et en oxychlorure, rien ne s'oppose à ce que le fer, quand il réagit sur le chlorure d'argent, fasse passer d'abord ce dernier à l'état de sous-chlorure qui se combine avec le chlorure basique de fer; quand cette combinaison se forme, elle trouble la solution, qui prend une teinte rougeâtre, et

laisse déposer très-lentement au fond et sur les parois des vases un précipité de même couleur. Le précipité lavé avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique est décomposé ; le chlorure de fer basique étant décomposé, il reste un précipité d'une teinte violacée, composé uniquement de sous-chlorure d'argent.

Nous sommes maintenant à même d'expliquer comment il se fait que l'amalgamation manque quelquefois, sans qu'on en connaisse la cause :

A la mine d'argent d'Huelgoat (Finistère), du minerai avait été chloruré par la méthode américaine ; exposé à l'air pendant quelque temps, il ne tarda pas à se dessécher, et il cessa alors de donner du chlorure d'argent, soit avec l'ammoniaque, soit avec la solution de sel marin. Un mois après, nous eûmes l'occasion d'examiner une certaine quantité du même minerai qui avait été remis en chloruration; nous le trouvâmes dans le même état de chloruration qu'auparavant; il nous fut facile alors de remonter à la cause des effets produits, en nous appuyant sur les faits précédemment exposés.

Les Américains obtiennent de très-bons effets de la chaux pou refroidir, disent-ils, les tortas, quand la chaleur dégagée par suite des réactions chimiques est trop forte. Ces effets proviennent non-seulement de ce que la chaux décompose une portion du magistral quand il se trouve en excès, mais encore parce qu'elle détruit le double chlorure, que l'on a un si grand intérêt à décomposer. Les Américains appliquent donc un remède à un mal dont ils ignorent la cause, mais ils ne le font pas avec assez de discernement pour être assurés de décomposer entièrement le double chlorure. S'ils ajoutent trop de chaux, ils produisent un effet aussi nuisible à l'opération que s'ils avaient laissé subsister dans le minerai le double chlorure, puisqu'ils mettent à nu de l'oxyde d'argent, qui est indécomposable par le mercure; au surplus, nous recommandons à l'attention des praticiens ces observations.

Dans la chloruration par voie humide, les pyrites, et particulièrement les doubles sulfures, n'éprouvent qu'une très-faible action de la part du sel et du magistral, malgré le trépignement des chevaux ou des mulets dans le traitement au patio. On remarque fréquemment que, dans le lavage des minerais qui ont été soumis à l'amalgamation, les pyrites sortent intactes : c'est pour ce motif que les minerais de Freyberg, qui renferment très-peu d'argent métallique, sont soumis au grillage.

Quant à la galène argentifère, la chloruration de l'argent exige

l'emploi d'une grande quantité de sulfate de cuivre, comme nous le dirons dans un chapitre spécial sur la préparation de la galène.

Procédé pour essayer les minerais d'argent pendant les dernières phases de la chloruration. Il est important d'avoir un moyen facile et prompt de s'assurer, quand on chlorure les minerais d'argent : 1° si la chloruration est complète; 2° si le minerai traité à diverses reprises par la solution de sel marin est entièrement épuisé.

La chloruration, quel que soit le mode qu'on emploie, ne doit cesser que lorsque ces épreuves ont été satisfaisantes. Pour s'assurer si la chloruration est terminée, on prend quelques grammes de minerai que l'on lave avec de l'eau acidulée, et on traite avec l'ammoniaque ou le sel marin, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus aucune trace de chlorure d'argent. En saturant l'ammoniaque avec l'acide nitrique et en versant de l'eau dans la solution de sel marin, on voit sur-le-champ, par le précipité qui se forme, si on a enlevé une certaine quantité de chlorure d'argent. Aussitôt que ces deux liquides n'en dissolvent plus, on traite le minerai avec de l'eau régale en chauffant, et l'on évapore ensuite jusqu'à siccité; l'argent et quelques-uns des métaux qui lui sont associés, sont alors transformés en chlorure. On lave de nouveau avec de l'eau acidulée, pour enlever les sels solubles et décomposer le double chlorure d'argent et de fer, puis l'on traite le résidu avec l'ammoniaque, comme précédemment. Ces deux opérations ne demandent pas une heure, et répondent aux deux questions qui ont été posées.

Nous avons encore une observation à faire : lorsqu'on a chloruré par les acides, il faut chasser, avons-nous dit, l'excédant avant de traiter le minerai par la solution saturée de sel marin; car, si l'on verse, dans une solution saturée de sel marin et de chlorure d'argent, de l'acide nitrique ou un autre acide, il se précipite immédiatement du sel marin qui entraîne avec lui du chlorure d'argent, c'est-à-dire qu'il se forme un double chlorure d'argent et de sodium; le dépôt est d'autant plus abondant que l'on a versé plus d'acide, et l'eau salée cesse alors d'être saturée, ce qui est un inconvénient très-grand pour le traitement électro-chimique. On voit par là la nécessité de saturer l'excès d'acide par une base, ou bien de laver le minerai avec de l'eau acidulée avant de faire l'essai, et de commencer le traitement.

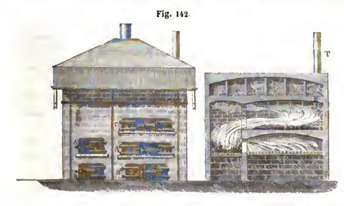
Chloruration de l'argent dans ses minerais par la voie sèche. Les minerais d'argent composés de doubles sulfures et de combinaisons multiples, ne peuvent être chlorurés que par la voie sèche,

c'est-à-dire par le grillage, avec addition de sel marin et souvent de pyrites.

Lorsque le minerai a été pulvérisé et mêlé avec du sel et des pyrites, on opère le grillage dans un four à réverbère, en le remuant continuellement à l'aide d'un ringard, pour multiplier les points de contact avec l'air.

Fours à griller. Nous ne donnerons pas la description des fours à réverbère dans lesquels on chlorure les minerais d'argent en les grillant en présence du sel marin et des pyrites, attendu qu'elle se trouve dans tous les traités de métallurgie. Nous décrirons seulement un fourneau que nous avons fait construire pour la sulfuration de la galène, et qui permet d'avoir une température uniforme sur toute l'étendue de la sole, condition indispensable si l'on veut que

Fig. 142.



cette opération marche régulièrement. Dans ce four, la sole est chauffée en dessous, puis en dessus comme dans les fours à réverbère ordinaires. La figure 142 en donne l'élévation et la coupe. La coupe est dans le sens de la longueur du four, et l'élévation représente la face où se trouve le foyer. La légende suivante suffira pour donner une idée de sa construction et de son mode d'action :

F, foyer ordinaire ; F', foyer placé sous la sole et communiquant avec le premier ; A, A', portes en tôle qui ferment ces deux foyers ; B, B', celles de leurs cendriers respectifs.

S, sole sur laquelle est étendu le minerai soumis au grillage ; C, porte du four que l'on ouvre pour remuer le minerai avec un ringard, afin de multiplier les points de contact avec l'air ; E, ouverture conduisant les produits dans les chambres de condensation

D, D', D'', etc., après quoi la fumée sort par le tuyau ou la cheminée T.

La flamme et les produits de la combustion vont de F' en F, puis dans le four à réverbère; ils passent dans C, D, D', D'', et enfin sortent dans l'atmosphère par la cheminée T, après avoir déposé dans les chambres de condensation le chlorure d'argent volatilisé. La température est tellement uniforme, que le minerai étendu sur la sole est partout uniformément rouge, de sorte que le grillage s'effectue régulièrement, ce qui permet de le diriger conformément aux indications données.

Le but du grillage est de chasser le soufre, l'arsenic, le sélénium et l'antimoine. Une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et l'autre se transforme en acide sulfurique qui se combine avec les bases, et d'où résultent des sulfates se décomposant à une température plus ou moins élevée, à l'exception du sulfate de plomb qui ne l'est qu'en présence d'autres sulfures. Les sulfates métalliques réagissent sur le chlorure de sodium, il y a formation de sulfate de soude et dégagement de chlore qui se combine avec l'argent.

Parmi les sulfures et autres composés qui accompagnent l'argent dans les minerais, nous citerons les suivants, en indiquant les effets qu'ils éprouvent pendant le grillage :

1° Le persulfure de fer soumis au grillage laisse dégager du soufre et de l'acide sulfureux, en même temps qu'il se produit du sulfate de fer, qui est décomposé à une chaleur rouge.

2° Le protosulfure se comporte de même, si ce n'est qu'il ne laisse pas dégager de soufre, à moins qu'il ne soit mêlé avec du charbon.

3° Le sulfure de cuivre laisse dégager de l'acide sulfureux, et se change également en sulfate qui se décompose à la chaleur rouge.

4° Le sulfure de plomb donne lieu à diverses réactions qu'il importe de connaître, surtout lorsqu'il s'agit de sulfater tout le plomb, pour retirer ce métal par le procédé électro-chimique; il se dégage d'abord du gaz acide sulfureux, une portion du plomb s'oxyde et se combine avec l'acide sulfurique formé. L'oxyde libre et le sulfate réagissent sur le sulfure pour le décomposer. Ces diverses réactions continuent jusqu'à ce que le sulfure soit entièrement décomposé : à ce moment, la galène grillée se compose d'oxyde et de sulfate de plomb, et quelquefois de plomb métallique, résultant de la réaction du sulfure sur l'oxyde.

5° Le sulfure d'argent se change en sulfate qui fond à une température peu élevée, et se décompose en donnant de l'argent métallique à une température moins élevée que celle qui est nécessaire pour opérer la décomposition des autres sulfates.

6° Les séléniures se comportent comme les sulfures, ils se changent en séléniates et en oxydes. Cette transformation est moins facile à effectuer toutefois qu'avec les sulfures.

7° Les arséniates laissent dégager de l'acide arsénieux, en même temps qu'il se forme des sous-arséniates indécomposables par la chaleur, à moins qu'il ne se trouve accidentellement du charbon mêlé au minerai.

L'arséniate d'argent se change en argent à la température de fusion de ce métal.

8° L'antimonio-sulfure d'argent (argent rouge) produit, dans le grillage de l'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine et de l'argent métallique.

Si le grillage de ces divers composés s'effectue en présence du sel marin, il se produit les effets suivants :

Les sulfates métalliques, à la température rouge, réagissent sur le chlorure de sodium qu'ils décomposent; il en résulte, d'une part, du sulfate de soude, de l'autre des chlorures métalliques plus ou moins volatils.

Le chlorure de fer est très-volatil; le protochlorure se fond au-dessous de la température rouge et se volatilise.

Le chlorure d'argent, fusible à 260°, commence à se volatiliser à cette température; il se volatilise surtout en présence du sel ordinaire; aussi Barba a-t-il recommandé de s'abstenir de mettre le sel dans les minerais d'argent avant le grillage, dans la crainte de perdre du chlorure d'argent.

Les expériences suivantes permettront de juger du degré de volatilité du chlorure d'argent en présence du sel :

1° On a mis dans une capsule de platine, en les mêlant ensemble, 39 grammes de sable, 4 grammes de chlorure d'argent et 4 grammes de sel. Le tout a été exposé à la température un peu inférieure au point de fusion de chlorure pendant une heure et demie. La masse n'avait alors perdu que $0^{g},05$ de chlorure, quantité insignifiante.

2° 1 gramme de chlorure d'argent fondu et 1 gramme de sel marin décrépité, exposés dans un creuset de porcelaine pendant deux heures à la température rouge clair, se sont volatilisés peu à peu, et l'on n'a plus retrouvé dans le creuset que des traces de

chlorure d'argent, qui ont disparu aussitôt que l'on a ajouté une nouvelle quantité de sel marin.

3° Le même mélange exposé pendant une heure et demie au rouge sombre, n'a perdu que quelques centièmes, de son poids. Le mélange ayant été traité par l'eau acidulée avec l'acide sulfurique et une lame de fer, a donné 0g,72 d'argent au lieu de 0,7533 que renferme 1 gramme d'argent.

4° 1 gramme de sulfure d'argent, 3 grammes de sel marin, 5 grammes de sable siliceux bien mélangés, ont été grillés pendant quatre heures et demie dans un têt, dont le fond était maintenu constamment à la température rouge-cerise; la matière, traitée ensuite par l'ammoniaque, a donné 0,348 d'argent, au lieu de 0,387 que renferme 1 gramme de sulfure d'argent. Il s'est perdu dans le grillage 0,039 d'argent environ.

Les trois dernières expériences montrent que la quantité de chlorure d'argent qui se volatilise en présence du sel marin, augmente avec la température à partir du rouge naissant, en continuant l'opération pendant un temps suffisant, tout le chlorure d'argent disparaît; d'après cela, si l'on chlorure un minerai d'argent par le grillage, il faut avoir l'attention de ne pas élever la température au delà du rouge sombre quand la chloruration est en partie effectuée, sans quoi on perd une certaine quantité de chlorure d'argent. Cette condition peut être remplie quand on soumet à l'expérience du sulfure d'argent, attendu que le sulfate qui se forme dans le grillage se décompose à une température inférieure à celle qu'exigent les autres sulfates.

L'expérience suivante indique la marche à suivre dans le grillage d'un minerai d'argent en présence de sel marin :

On a pris 50 grammes d'un des minerais les plus composés, celui de Sainte-Marie aux Mines (Haut-Rhin), avec 5 grammes de sel marin décrépité, que l'on a grillés dans un têt comme il suit : on a commencé par chauffer le mélange peu à peu en l'agitant de temps à autre; il s'est dégagé de l'acide arsenieux et du gaz acide sulfureux. Aussitôt que le fond du têt a commencé à rougir, on l'a retiré du feu, et l'on a continué à remuer la matière avec une spatule de fer. On l'a remis sur le feu quand la température a été abaissée audessous du rouge, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le dégagement de gaz sulfureux ait entièrement cessé. Le minerai, après avoir été ainsi grillé pendant deux heures, avait une couleur brun-noir. On l'a traité à grande eau pour dissoudre le sulfate de cuivre non dé-

composé; puis on a enlevé le chlorure d'argent avec une solution saturée de sel marin, laquelle a donné, avec le fer, 0,29 d'argent au lieu de 0,31 contenus dans les 50 grammes. La perte 0,02 est due, 1° à ce que l'argent déposé sur les quatre lames de fer n'a pu être enlevé en totalité; 2° à la portion qui est restée dans le minerai et dans la coupelle où l'on a affiné l'argent; 3° à la volatilisation pendant la chloruration.

Outre les effets simples qui ont lieu dans le grillage des sulfures et des arséniures en présence du sel marin, il se produit encore d'autres réactions qu'il importe de connaître: lorsqu'on grille, par exemple, un minerai qui renferme du chlorure et du sulfure d'argent, une portion du premier se décompose, et il se reforme un sulfo-chlorure noir-grisâtre, d'un aspect métalloïde, et qui ne possède pas les mêmes propriétés que le chlorure d'argent. Si dans l'étude que l'on fait d'un minerai on trouve qu'il se produit une quantité notable de ce composé, il faut le chlorurer par la voie humide. Il se forme probablement aussi des combinaisons analogues, quand l'arséniure est en présence du sulfure et du chlorure d'argent; on ne saurait mettre trop de soin à les reconnaître, parce qu'ils nuiraient à la chloruration par la voie sèche.

Telles sont les données générales auxquelles il faut avoir égard pour chlorurer un minerai d'argent par la voie sèche. Passons aux applications. Opérons d'abord avec un minerai ne renfermant que du sulfure d'argent et du quartz; après l'avoir pulvérisé assez fin pour que le grillage puisse s'effectuer convenablement, on y ajoute une certaine quantité de sel marin décrépité, qui varie depuis 3 jusqu'à 10 pour 100 et même au delà, suivant la teneur du minerai en argent. On met le tout bien mélangé dans un têt, de manière qu'il y en ait de 1 à 2 centimètres de hauteur, et on élève suffisamment la température pour que le fond de ce têt atteigne le rouge naissant, puis on agite continuellement la matière avec une tige de fer. Dès l'instant que le fond du têt dépasse le rouge naissant, on le retire et on continue à remuer; on chauffe de nouveau quand la température rouge n'est plus visible, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la chloruration soit complète.

Ce n'est pas sans motif que nous avons mis une certaine épaisseur de minerai dans le têt: on sait que le chlorure d'argent, en présence du sel marin, commence à se volatiliser au-dessous du rouge naissant. En opérant comme on vient de le dire, la partie du minerai qui se trouve en contact avec le fond du têt éprouve une

action suffisante de la part de chaleur pour qu'il y ait formation de chlorure et volatilisation d'une partie de ce composé; mais, si la masse de minerai est assez considérable, le double chlorure, en le traversant, est arrêté, se condense en partie, et l'on perd moins d'argent.

S'agit-il de chlorurer de l'argent à l'état métallique, on y parvient comme il suit : on mêle le minerai pulvérisé avec des pyrites également en poudre dans la proportion de 0,01 à 0,05, et avec du sel marin dans celle de 0,05 à 0,10, et on commence à griller en chauffant d'abord lentement pour changer le sulfure de fer en sulfate, et sulfurer en même temps l'argent, puis on chauffe plus fortement afin de décomposer le sulfate de fer et faire réagir l'acide sulfurique sur le sel marin; mais la décomposition du sulfate de fer exigeant une température plus élevée que celle qui est nécessaire pour la décomposition du sulfate d'argent, on est donc exposé à perdre plus de chlorure d'argent dans ce cas-ci que lorsque l'argent est à l'état de sulfure dans le minerai. Nous ferons remarquer que ce mode de chloruration n'est avantageux que si l'argent métallique est en parties très-divisées; car, lorsqu'il s'y trouve en morceaux d'une certaine grosseur, la chloruration n'est que superficielle.

Il nous reste à examiner les minerais d'argent composés, comme les fahlers et les cuivres gris, dans lesquels l'argent est combiné, non-seulement avec le soufre, mais encore avec l'arsenic, l'antimoine, etc. On opère, à quelques modifications près, comme s'il s'agissait d'un sulfure simple. Il se forme alors différents chlorures métalliques qui ne sont ni décomposés ni volatilisés, du moins en grande partie, attendu que l'on ne peut chauffer suffisamment dans la crainte de volatiliser l'argent.

Quelques-uns de ces chlorures, solubles dans le sel marin, sont décomposés dans les appareils électro-chimiques en même temps que le chlorure d'argent; on a ainsi un mélange de plusieurs métaux que l'on soumet soit à la coupellation, soit à d'autres traitements pour avoir de l'argent pur. Il est possible cependant de séparer successivement, en premier lieu, plusieurs de ces métaux, comme nous aurons l'occasion de le montrer.

Nous prendrons d'abord pour exemple le riche minerai zincifère et cuivreux de Pamplona (Colombie), qui a résisté jusqu'ici à la chloruration; minerai qui est par conséquent un des plus rebelles à l'amalgamation, et dont voici la composition :

Silice, etc.	26,60
Soufre	30,00
Zinc et fer	34,80
Cuivre	6,80
Argent	1,04
Or	0,04
Perte	0,72
	100,00

Les minerais pauvres qui se traitent sur les lieux ont pour teneur moyenne :

En argent	0,00280
En or	0,00009

On laisse dans les résidus :

Argent	0,00097
Or	0,00005

c'est-à-dire près d'un tiers de l'argent et de moitié de l'or.

En général, la chloruration des minerais qui ne renferment que de petites proportions de cuivre, de plomb et de zinc, s'effectue avec facilité, en suivant exactement le procédé en usage à Freyberg, et qui sera décrit plus loin; mais lorsque le minerai est très-cuivreux, la chloruration est tellement incomplète, à raison du ramollissement de la matière, que les résultats sont mauvais; il en est de même lorsque le minerai renferme beaucoup de galène et de zinc. Le minerai de Pamplona se trouve dans ce cas; néanmoins on peut arriver à une chloruration presque parfaite en suivant la marche que nous allons décrire. Mais, avant de l'exposer, rappelons les effets produits dans le grillage des minerais renfermant des sulfures d'argent, de cuivre, de plomb et de zinc.

Le but du grillage est d'oxyder le métal et le soufre, d'où résultent des sulfates, qui, étant décomposés par la chaleur, réagissent par leur acide sur le sel marin par l'intermédiaire de l'oxygène de l'air : le chlore est expulsé, et il se forme du sulfate de soude et des chlorures métalliques. Cette double décomposition ne s'effectue qu'à une température rouge vif, qu'il faut bien se garder de dépasser, afin de ne pas volatiliser le chlorure d'argent.

Or les sulfates métalliques, comme nous l'avons déjà dit, ne se décomposent pas tous à la même température : le sulfate de zinc,

par exemple, exige une température plus élevée que les sulfates d'argent, de cuivre et de plomb; si elle est supérieure ou même égale à celle où le chlorure d'argent se volatilise, on doit renoncer à chlorurer les minerais très-zincifères, à la manière freybérienne, surtout quand la matière renferme des sulfures de cuivre et de plomb qui produisent un ramollissement; on évite cet inconvénient en décomposant préalablement les sulfures comme il suit :

On partage l'opération en deux parties : dans la première, on décompose les sulfures au moyen de la chaux, du moins en partie, en chauffant au rouge un peu vif; on évite par là un ramollissement qui est un obstacle à la chloruration.

Dans la seconde partie, au minerai déjà grillé, mais incomplétement, on ajoute des quantités convenables de pyrites de fer et de sel marin, et l'on continue le grillage comme à l'ordinaire. La chaux aide à la désulfuration en divisant les parties et en s'emparant probablement d'une partie du soufre des sulfures. Voici quelques essais de grillage faits avec le minerai de Pamplona :

100 grammes de ce minerai ont été mêlés avec 6 grammes de chaux et grillés dans un têt, en chauffant graduellement jusqu'au rouge-cerise pendant trois quarts d'heure, et en remuant fréquemment. On a ajouté ensuite 15 grammes de pyrites et autant de sel marin, puis on a continué à griller pendant une heure, à la même température. Le tout, après grillage, pesait 127 grammes.

25 grammes ont produit à la fonte, après coupellation, 0g,180 d'argent; ce qui donne, pour les 127 grammes, 0g,914 de ce métal.

Les 102 grammes restant ont été partagés en deux portions : l'une a été mise en digestion avec de l'ammoniaque, après lavage avec de l'eau distillée : l'autre avec une solution saturée de sel marin.

La première solution a donné en argent 0g,44.

La seconde solution, après épuisement du minerai, a fourni, à l'aide de l'appareil électro-chimique simple, 0,399.

En résumé :

Première opération...........	0,440
Deuxième opération...........	0,399
Total.........	0,839
Teneur du minerai............	0,914
Argent retiré.................	0,839
On a laissé dans le minerai.....	0,075 ou 0,04 de la te-

neur moyenne. Cette opération, quant à l'argent, est satisfaisante, mais non relativement à l'or, qui n'a pas été retiré et n'a pu l'être, attendu qu'il échappe ordinairement au traitement électro-chimique.

100 grammes de minerai de Pamplona ont été grillés comme ci-dessus avec 6 pour 100 de chaux; l'essai a donné, or compris, une teneur de 0,011756.

On a grillé de nouveau avec 0,15 de pyrites et autant de sel marin. On a eu à l'essai 0,01180.

Après épuisement avec l'eau salée, le résidu lavé et séché pesait 45 grammes, et a donné à l'essai :

Argent...............	0,00027
Or..................	0,00018

La quantité d'argent qui se trouve dans les résidus est donc insignifiante, puisqu'elle n'est que les 0,023 de la teneur totale. Cette opération est encore meilleure que la précédente.

100 grammes de minerai ont été grillés d'abord avec 5 grammes de chaux pendant une demi-heure seulement, puis pendant le même temps, à la même température, avec addition de 15 grammes de pyrites et autant de sel marin.

Après épuisement avec l'eau salée, le résidu pesait 80 grammes. L'eau salée a donné dans l'appareil électro-chimique simple 0,962 d'argent. Cette opération est donc très-bonne.

Méthode de grillage en usage à Freyberg. Nous nous bornerons à des indications générales, qui suffiront pour montrer tous les soins que l'on prend dans l'usine de Freyberg pour chlorurer parfaitement les minerais d'argent destinés à être mis dans les tonnes d'amalgamation.

On ne traite pas par l'amalgamation, à Freyberg, les minerais très-plombeux et très-cuivreux, lors même qu'ils renferment une forte teneur en argent, à cause de la difficulté qu'on éprouve à les chlorurer. On les réserve ordinairement pour la fonte.

Les minerais très-pyriteux conviennent parfaitement à l'amalgamation, à raison du soufre qu'ils renferment, et qui est un des éléments les plus indispensables avec le sel marin pour la chloruration par la voie sèche. On opère toujours sur des mélanges de minerai dont la teneur en argent, qui est sensiblement la même, est d'environ de 0,0019 à 0,0020. Si la teneur est au-dessous, les frais de traitement montent graduellement, de telle sorte que lorsque la teneur n'est plus que de 0,0009, il y a perte.

Lorsque le minerai ne renferme pas assez de soufre, on y ajoute des pyrites. On détermine la quantité de soufre, au moyen de la fonte pour mattes, en partant de ce principe que 4 parties de mattes proviennent de 5 parties de sulfure. On opère cette fonte comme il suit : on prend une partie de minerai que l'on mélange avec une partie et demie de verre en poudre et une partie de borax ; le tout est mis dans un creuset d'essai avec un morceau de suif de la grosseur d'une noisette, puis on recouvre la surface de deux ou trois cuillerées de sel commun. On ferme le creuset avec un couvercle luté que l'on met dans un fourneau à vent, capable de recevoir à la fois une vingtaine de creusets que l'on place sur une brique saupoudrée de poussière de charbon. On remplit avec soin l'espace compris entre les creusets et les parois de fourneau, on met de gros charbons allumés, et l'on remplit le fourneau de même charbon. On tient le cendrier à moitié fermé, jusqu'à ce que les charbons se trouvent consumés sur une hauteur de $0^m,08$ environ ; on recharge le fourneau, et on referme le cendrier, laissant ensuite la combustion s'opérer. La fonte a lieu et donne un culot pour résultat, lequel est recouvert d'une scorie luisante semblable à l'obsidienne. L'opération dure d'une heure trois quarts à deux heures. Cet essai n'est pas parfaitement exact, mais il suffit pour la pratique. Relativement à la teneur en pyrites, il faut distinguer parmi les minerais ceux qui sont composés de pyrites simplement sulfureuses, de ceux qui renferment des pyrites arsénicales, cuivreuses, ou de la blende. Ces quatre classes de minerais donnent de la matte. Les pyrites simples conviennent seules parfaitement ; celles qui sont arsenicales, au contraire, offrent moins d'avantage ; les cuivreuses agissent comme les pyrites ordinaires, mais donnent beaucoup de cuivre à l'amalgamation. Quant à la blende, elle est entièrement rejetée, non-seulement parce que le zinc entraîne la volatilisation de l'argent, mais encore parce qu'il est très difficile de décomposer le sel marin par son intermédiaire. Nous avons déjà dit comment doivent être préparés les minerais blendeux argentifères, avant d'être soumis à l'amalgamation ; nous y reviendrons dans le traitement en grand.

Il ne faut jamais perdre de vue que le succès de la chloruration dépend d'une juste proportion de pyrites et de sel marin. Si tout le soufre pouvait se transformer en acide sulfurique, avec 10 parties de sel marin pour 100 de minerai, on aurait 0,10 de matte. Mais cette proportion ne suffit pas à beaucoup près, at-

tendu que la moitié du soufre se dégage pendant le grillage.

Gelbert a dit que le minimum en pyrites doit être de 0,36, et il conseille de ne pas en mettre trop peu, attendu que les résidus pourraient bien renfermer 0,30 de l'argent contenu. Selon lui, une contenance de 0,50 à 0,60 ne serait pas un inconvénient. Les expériences faites à Freyberg ne s'accordent pas avec cette assertion; on a trouvé que 0,36 de sulfure était déjà trop, et que, si l'on en mettait une plus grande quantité, l'amalgamation serait trop rapide, qu'il y aurait perte de mercure, et que les résidus seraient plus riches. Dans quelques localités, même à Freyberg, il suffit de 0,20 de pyrites; néanmoins dans cette dernière usine, on en met 0,30.

Les résultats différents obtenus avec la même quantité de sel marin ne doivent pas étonner; il sont dus à la nature du sulfure, à celle des gangues terreuses, et peut-être aussi à un grillage qui n'est pas toujours le même; les résultats que l'on peut obtenir dans des opérations semblables, avec une certaine quantité de pyrites simples, ne peuvent pas être produits avec la même quantité de pyrites blendeuses; il faut dans ce cas une quantité d'autant plus grande de celles-ci, que leur teneur en blende est plus considérable; d'un autre côté, pour la même quantité de sulfure les produits varient suivant que la gangue est quartzeuse ou calcaire, surtout quand les minerais sont plombeux, attendu que le quartz aide à la décomposition du sulfate de plomb.

Dans le cas de la gangue calcaire, la teneur du sulfate augmente selon celle de la chaux.

Quand les pyrites manquent, on les remplace par des mattes ou du sulfate de fer : si les minerais renferment trop de pyrites, il faut les griller préalablement, afin de leur donner la juste proportion de sulfure. Le succès de l'amalgamation, comme celui du traitement électro-chimique, dépendant du degré de finesse du minerai, on préfère les minerais de lavage aux minerais bocardés; de cette différence de préparation dépend le succès du grillage, et par suite celui du traitement métallurgique adopté.

Les observations suivantes ne seront pas sans intérêt pour le grillage des minerais qui nous occupent.

On peut diviser les minerais d'argent en quatre espèces :

La première renferme les minerais quartzeux peu chargés de parties métalliques; la deuxième se compose de minerais abondants en pyrites, et contenant peu de galène ou de blende; la troisième,

de minerais abondants en pyrites et en galène, mais sans blende; la quatrième, de minerais abondants en pyrites, galène et blende.

La première espèce exige pour la chloruration par la voie sèche une plus grande quantité de combustible, et une addition de 0,10 de pyrites, avec sel marin bien entendu. Cette espèce est celle qui donne le moins de chlorure d'argent; aussi, exige-t-elle un plus grand état de division, une plus grande porphyrisation, pour que la perte soit moins sensible. Le minerai de Guanaxuato est dans ce cas.

La deuxième espèce exige très-peu de combustible; car, une fois les pyrites en feu, la température du fourneau s'élève par le seul fait de leur combustion. En remuant de temps à autre pour faciliter le grillage, on évite l'accroissement de chaleur qui est suffisant pour décomposer les sulfates. On doit ranger dans cette catégorie le minerai de San Clémente et le minerai noir du Fresnillo.

La troisième espèce demande plus de combustible que la seconde, et moins que la première; mais elle exige un soin tout particulier dans la gouverne du feu. Il faut chauffer suffisamment pour sulfater le plomb, sans toutefois le décomposer. Il faut éviter également les agglomérations qui s'opposent à la chloruration. Le grillage de ce minerai ne peut bien s'effectuer qu'à l'aide des pyrites.

La quatrième espèce, qui comprend les minerais blendeux, est la plus rebelle; le grillage ne réussit bien qu'avec addition de chaux.

La chloruration par voie sèche ne s'applique pas à tous les minerais. Lorsque le minerai soumis au grillage renferme une très-forte proportion de soufre, la perte en sel devient considérable. Nous rapporterons les expériences que M. Duport a faites pour mettre en évidence cette perte :

Lorsque l'on chlorure par la voie sèche, les minerais concentrés de San Clemente, composés presque entièrement de pyrites, la quantité de soufre est telle que, lorsque la combustion cesse presque entièrement dans le foyer, le minerai, sans autre combustible, se maintient au rouge-cerise pendant deux ou trois heures, et, quand la sulfatation est achevée, il faut, en rallumant le feu, soutenir encore pendant longtemps la température à un degré assez élevé pour décomposer une grande partie des sulfates de fer, avant de mettre le sel marin; sans cela, le minerai contient une masse si énorme de sulfate de protoxyde de fer, que la proportion de 0,10

de sel marin serait beaucoup trop faible pour opérer la transformation du sulfate de fer en sulfate de soude.

D'après le même observateur, dans les grillages à une haute température devenue nécessaire par la nature du minerai, la volatilisation de l'argent suit une proportion directe avec la quantité de soufre contenue dans les substances qui l'accompagnent.

Chloruration par voie humide, après grillage. A Tasco, où les minerais d'argent renferment beaucoup de blende, on est dans la nécessité de griller, avant d'y ajouter le sel marin et le magistral; après avoir laissé reposer le mélange pendant quarante-huit heures, on incorpore le mercure, et le bénéficio s'achève en quatre ou cinq jours. La perte en mercure est de deux kilogrammes par kilogramme d'argent obtenu. La perte en mercure et la richesse des résidus sont du reste bien excusables, vu la nature du minerai.

Sulfatation de la galène argentifère par la voie sèche, avec chloruration de l'argent. On sulfatise la galène par la voile sèche ou par la voie humide. Commençons par la voie sèche : on grille à une température convenable pour perdre le moins de soufre possible, et on restitue celui qui est enlevé en ajoutant des pyrites; le sulfure de plomb est composé d'un équivalent de soufre et d'un équivalent de plomb; le sulfate renferme les mêmes proportions de ces deux éléments; on se trouve donc dans les conditions les plus favorables pour opérer la sulfatation, si toutefois on ne perdait pas de soufre, ce qui est impossible dans le grillage; on peut cependant le diriger de manière à diminuer beaucoup la perte. Le sulfure de plomb étant fusible et volatile, et le soufre se séparant avec facilité du plomb dans le grillage au contact de l'air, la chaleur nécessaire pour oxyder le plomb et le soufre doit donc être modérée et de beaucoup inférieure à celle où la galène se fond.

Lorsqu'on grille la galène, même à une température modérée, il se dégage du gaz acide sulfureux, le plomb s'oxyde, et il se forme du sulfate du plomb. Dans le traitement métallurgique de la galène, on cherche à obtenir le plus possible d'oxyde de plomb pour fondre ce dernier avec du charbon; dans le traitement électro-chimique, au contraire, il faut transformer tout le plomb en sulfate, qui est soluble dans l'eau salée au maximum de saturation. On y parvient en grillant la galène avec la gangue, d'abord au rouge naissant, puis ajoutant une quantité de pyrites suffisante pour sulfater l'oxyde de plomb. Cette quantité varie de 0,5 à 0,10 suivant la teneur de la galène en plomb.

On procède, comme il suit, à l'opération : le minerai destiné au grillage doit renfermer au moins 0,25 de gangue, afin de diviser les parties, de faciliter le grillage et d'éviter l'agglomération. Après avoir été pulvérisé, on l'étend sur la sole du four à reverbère, et on chauffe d'abord pendant une heure et demie au rouge à peine naissant, et on ajoute ensuite de 0,5 à 0,10 de pyrites, si la gangue toutefois n'en renferme pas, et autant de sel marin préalablement décrépité pour chlorurer l'argent. On remue le tout avec un ringard, puis on continue le grillage pendant deux heures environ, en élevant successivement la température jusqu'à ce que les chlorures de fer, de cuivre, etc., soient volatilisés. Il faut atteindre le rouge vif pour terminer l'opération et le maintenir pendant quelque temps.

L'expérience prouve qu'avec moitié de la gangue, la sulfatation est telle qu'il ne se trouve pas dans le minerai au delà de 0,1 à 0,2 d'oxyde et de sulfure de plomb. L'addition de pyrites est nécessaire non-seulement pour sulfater l'oxyde de plomb, mais encore pour chlorurer l'argent qui est à l'état métallique dans la galène.

Une remarque importante relative au traitement électro-chimique est à faire ici : le sulfate de plomb pendant le grillage forme avec les chlorures alcalins des combinaisons très-fusibles appelés chlorosulfates ; ces combinaisons se produisent également pendant le traitement électro-chimique. Le sulfate de plomb se combine bien aussi avec les sulfates alcalins, et il en résulte des doubles sulfates qui, à la température rouge, ont la liquidité de l'eau ; on doit donc éviter autant que possible leur formation.

Pour montrer l'efficacité de ce mode de grillage, nous rapporterons l'analyse que M. Berthier a faite du produit obtenu dans une opération en grand de 200 kilogrammes de la galène de Saint-Santin-Cantalès (Cantal).

La galène soumise au grillage avait pour composition :

Galène........................	0,430
Pyrite.........................	0,120
Blende ferrugineuse............	0,080
Carbonate de fer...............	0,180
Quartz, argile, mica...........	0,190
	1,000

200 kilogrammes ont été grillés dans un four à réverbère avec py-

rites et sel marin dans les proportions indiquées plus haut. On a commencé par faire un premier grillage, pendant une heure et demie, en ne dépassant pas le rouge sombre; puis on a ajouté 0,1 de son poids de pyrites pulvérisées et autant de sel marin, et on a continué le grillage encore pendant une heure et demie, en chauffant d'abord modérément, remuant continuellement, et portant ensuite la température au rouge vif, après quoi on a défourné et on a laissé refroidir. On a moulu le minerai, puis on l'a passé au blutoir.

Le minerai ainsi grillé avait une couleur rouge sale; il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Sulfate de plomb..............	0,563
Oxyde de plomb................	0,007
Sulfure de plomb..............	0,033
Oxydes de fer et de zinc.........	0,216
Quartz, argile.................	0,176
	0,995

La sulfatation du plomb a donc été à peu près complète. Cet état est celui dans lequel doit se trouver la galène grillée pour être soumise au traitement électro-chimique.

Pour démontrer les avantages du mode de grillage qu'on vient de décrire, nous rapporterons les résultats obtenus en grillant successivement la galène, d'abord sans pyrites ni sel, et enfin avec pyrites et sel.

Premier essai : grillage sans pyrites ni sel.

Teneur de la galène :

Plomb....................	0,36000
Argent....................	0,00136

100 grammes ont été grillés modérément, comme il est dit ci-dessus, et soumis à la décomposition électro-chimique; on a retiré un précipité métallique pesant 26 grammes, qui a donné à la fonte 24 grammes. Le culot, passé à la coupelle, a laissé 0g,012 d'argent. On n'a donc retiré que 0,75 de plomb et moins de 0,1 d'argent.

Le résidu a été grillé de nouveau avec le sel qu'il renfermait, 3 grammes de pyrites et 5 grammes de sel, puis traité comme la première fois : on a retiré 12g,5 de plomb, qui ont donné à la coupelle 0g,100. Un troisième grillage n'a fourni que 0g,014 d'argent.

En résumé, on a eu :

	Plomb.		Argent.
1re opération........	24,00	grammes,	0,012
2e id.	12,50	id.	0,100
3e id.	»		0,014
	36,50		0,126
Dans les résidus.....	»		0,010
			0,136

Tout le plomb a donc été retiré après la deuxième opération, ainsi que l'argent, et tout l'argent à 0,01 près. On voit par là l'effet produit par les pyrites et le sel sur la sulfatation du plomb et la chloruration de l'argent.

Deuxième essai : Galène de Bottino (Toscane).

Teneur :

Plomb......................	0,32400
Argent......................	0,00126

100 grammes de cette galène pulvérisée ont été grillés à basse température pendant trois quarts d'heure, après quoi on a ajouté 0,05 de pyrites, et on a continué à griller pendant une heure, en chauffant jusqu'au rouge vif. L'essai électro-chimique a donné 21g,6 de plomb renfermant des traces d'argent.

On a grillé de nouveau le résidu lavé préalablement avec 0,10 de pyrites et autant de sel marin. Après épuisement avec l'eau salée, le résidu n'avait plus qu'une teneur en argent de 0,00020 sans plomb.

Cette expérience démontre bien la nécessité de griller avec du sel pour former une combinaison d'argent soluble dans l'eau salée. Si le premier grillage eût été poussé plus loin, tout le plomb aurait été sulfaté.

Troisième essai : Grillage avec sel, sans pyrites.

100 grammes de galène de Bottino ont été grillés à un feu modéré pendant une heure et demie, et on a ajouté ensuite 0,15 de sel, après quoi le grillage a duré encore une heure et demie. Le tout pesait 97 grammes. Après traitement électro-chimique, et dessiccation, le résidu pesait 81 grammes renfermant encore 0,00015 d'argent. L'argent avait été en grande partie chloruré, tandis que la sulfatation du plomb était incomplète.

Quatrième essai. Grillage avec pyrites et sel marin.

On a grillé 110 grammes de galène de Bottino ayant une teneur en argent de 0,00115 à un feu modéré pendant trois quarts d'heure,

après quoi on a ajouté 0,10 de pyrites et autant de sel marin ; on a continué le grillage, en élevant successivement la température jusqu'au rouge vif pendant trois quarts d'heure. On a épuisé le minerai grillé avec l'eau salée. Le résidu pesait 80 grammes, qui ont donné à l'essai 0,008 d'argent. Or les 110 grammes de minerai renfermaient 0g,126 d'argent ; on a donc retiré 0g,118 d'argent, et on a laissé dans le résidu 0,008 du poids total de l'argent.

Les expériences précédentes ne laissent aucun doute sur la nécessité de griller la galène avec des pyrites et du sel marin pour sulfater le plomb et chlorurer l'argent.

Sulfatation de la galène par voie humide. Pour obtenir cette transformation, il faut se rappeler qu'un équivalent de sulfure de plomb étant composé d'un équivalent de plomb et d'un équivalent de soufre, proportions qui entrent dans le sulfate, il s'ensuit que lorsque les deux éléments du sulfure se combinent avec l'oxygène, il se forme du sulfate de plomb.

D'un autre côté, le sulfure et le sulfate de cuivre ayant la même composition atomique que le sulfure et le sulfate de plomb, et le sulfate de cuivre étant soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de plomb ne l'est pas, on peut, en faisant réagir le sulfate de cuivre en solution sur le sulfure de plomb à la température ordinaire par l'intermédiaire de l'eau salée et même sans eau salée, en quantités équivalentes, opérer leur décomposition, de manière à obtenir un mélange de sulfure de cuivre et de sulfate de plomb, que l'on peut séparer avec de l'eau salée saturée, qui dissout le sulfate de plomb.

Voici les proportions à employer :

Le sulfate de cuivre a pour composition : $CuO,SO^3\,5HO$.

Or :

		Équivalents.
CuO	495,60	1558,10
SO^3	500,00	
$5HO$	562,50	

Sulfure de plomb, PbS.

Pb	1294,50	1494,70
S	200,00	

Sulfate de plomb, PbO, SO^3.

PbO	1394,50	1894,00
SO^3	500,00	

Protosulfure de cuivre, CuS.

Cu	395,60	595,60
S	200,00	

En mélangeant ensemble un équivalent de sulfure de plomb et un équivalent de sulfate de cuivre, en négligeant l'eau : on a, $PbS + CuO, SO^3 = PbO\,SO^3 + CuS$; en prenant donc 1558,10 de sulfate de bioxyde de cuivre et 1494,50 de sulfure de plomb, on doit avoir 1894,50 de sulfate de plomb et 595,50 de protosulfure de cuivre.

Il résulte des proportions chimiques qui viennent d'être indiquées que, pour opérer la double décomposition, il faut mélanger 100 p. de sulfure de plomb avec 104,28 p. de sulfate de bioxyde de cuivre.

Veut-on opérer sur 100 p. de sulfure de plomb, on dissout les 104,28 p. de sulfate de cuivre dans un peu plus de 417 p. d'eau, et on met la dissolution dans un flacon avec les 100 p. de sulfure de plomb, réduit en poudre fine, puis on agite fréquemment le mélange. Peu à peu la réaction s'opère, la matière se tuméfie, il y a effervescence; le sulfure de plomb disparaît et est remplacé par une poudre grisâtre composée de sulfate de plomb et de bisulfure de cuivre; quand la décomposition est achevée, la liqueur est entièrement décolorée, on décante et on lave.

On traite ensuite avec l'eau salée marquant 25° à l'aréomètre pour dissoudre le sulfate de plomb. Le résidu ne renferme plus que 134,28 de bisulfure de cuivre dans un grand état de division.

On accélère la réaction en ajoutant de 0,05 à 0,10 de sel ordinaire et chauffant légèrement. La durée de l'opération dépend du temps pendant lequel on a agité le mélange. On ne décolore complétement la dissolution qu'autant que le flacon est fermé; car, au contact de l'air, le bisulfure qui est dans un grand état de division se décompose peu à peu, et il se forme du sulfate de cuivre, réaction dont on pourrait tirer parti pour employer moins de sulfate.

Nous rapporterons les résultats de plusieurs expériences faites avec la galène argentifère de Saint-Santin-Cantalès (Cantal) : on a mis en digestion dans un flacon non fermé 200 grammes pulvérisés de galène avec 80 grammes de sulfate de cuivre, 10 grammes de sel ordinaire, et une quantité d'eau suffisante pour avoir une pâte liquide. On a remué le tout fréquemment pendant six jours; après quoi on a lavé à grande eau pour enlever le sulfate de bioxyde non décomposé, et on a traité à diverses reprises avec de l'eau salée saturée. Toutes les eaux de lavage rassemblées soumises au traitement électro-chimique ont donné :

Plomb en éponge........................	71 grammes.
Or les 80 grammes de sulfate de bioxyde n'avaient pu sulfater qu'une proportion de sulfure de plomb correspondant à........................	61,31
Différence.....	9,69

Cette différence en plus ne peut provenir que de la transformation, dans la liqueur, du sulfure en sulfate de cuivre qui a réagi sur l'excédant de galène.

La galène ayant une teneur en argent de 0,0015, les 200 grammes de galène fournis à l'expérience devaient renfermer 0g,300 d'argent; or les 71 grammes de plomb passés à la coupelle n'ont laissé qu'un bouton de retour en argent pesant 0g,055. La sulfatation du plomb par la voie humide n'a donc permis de retirer que 0,18 d'argent de la teneur totale ou un peu moins d'un cinquième.

100 grammes de galène du même gisement d'une teneur en plomb de 0,58, et en argent de 0,0014, ont été mis en digestion dans un flacon bouché à l'émeri avec 6 grammes de sel et 150 grammes d'une solution saturée de sulfate de cuivre, qui était par conséquent en grand excès.

On a retiré :

Plomb	40g,00
Argent..........................	0g,07

Le résidu pesait 16 grammes; fondu et coupellé, il a donné :

Plomb..........................	4 000
Argent	0,072

La sulfatation du plomb était donc très-avancée; quant à la chloruration de l'argent, elle était à moitié effectuée.

Ce procédé ne permet que de retirer le plomb et la moitié de l'argent; après avoir retiré le plomb, on pourrait traiter le résidu comme un minerai d'argent, s'il y avait un avantage à le faire.

Sulfatation des minerais de cuivre. Le cuivre, dans les minerais, se trouve, soit à l'état métallique, soit à l'état de protoxyde ou de deutoxyde, de sulfure, de carbonate, etc.; souvent même, et c'est le cas le plus ordinaire, son sulfure est combiné avec le sulfure de fer et constitue alors le cuivre pyriteux; en combinaison avec d'autres sulfures, il constitue des sulfures multiples, dont le traitement par la voie sèche présente des difficultés. Ce sont ces combinaisons que l'on soumet ordinairement au grillage.

Lorsque le cuivre est à l'état métallique, on le sépare de la gangue à l'aide des lavages; s'il est à l'état d'oxyde ou de carbonate, il faut le combiner avec l'acide sulfurique; s'il est à l'état de sulfure ou de double sulfure, ou de sulfure multiple, il faut le griller avec des précautions particulières, de manière à ne pas produire d'oxyde.

Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de prendre pour guide le mode de grillage des pyrites cuivreuses du Mexique, pour la préparation du magistral ou sulfate de cuivre employé dans l'amalgamation. Ce grillage s'exécute aussi bien que possible, comme on en jugera par l'analyse suivante que M. Berthier a faite d'un échantillon magistral qui lui a été remis par M. Duport :

Sulfate de cuivre anhydre	0,180
— de chaux...............	0,035
— de fer..................	0,005
Peroxyde de fer................	0,250
Oxyde de cuivre................	0,040
Acide sulfurique..............	0,008
Gangue pierreuse.............	0,432
Eau..........................	0,050
	1,000

Lorsqu'on grille le cuivre pyriteux à une chaleur soutenue sans être trop forte, le sulfate de fer, qui se réduit à une température plus basse que celui de cuivre, passe à l'état de peroxyde, tandis que le sulfate de cuivre se trouve presque en totalité à l'état de sulfate anhydre dans la masse grillée.

Quand les minerais renferment de l'oxyde ou du carbonate de cuivre, on y ajoute des pyrites de fer.

On opère le grillage des pyrites cuivreuses, préalablement porphyrisées à l'arrastre, avec du bois dans des fours à réverbère, qui varient dans leur construction suivant les localités. A Guanaxuato, les fours sont à voûte très-basse, et la grille du foyer est au milieu de la sole ; la flamme s'échappe par deux cheminées placées en face l'une de l'autre. On grille à la fois 184 kilogrammes de cuivre pyriteux, et l'opération est terminée au bout de six heures. On brûle, quand le four est déjà échauffé, un poids de bois au moins égal à une fois et demie celui du métal.

A Zacatécas, le foyer du four est à l'une des extrémités; il est séparé de la sole par un mur qui laisse à l'un de ses côtés un passage étroit à la flamme pour glisser sur la sole. En général, ces fours n'ont pas de cheminée élevée au-dessus de la voûte, qui est seulement percée d'une ouverture fort étroite, ce qui force la fumée et les vapeurs toujours très-abondantes de gaz sulfureux à chercher une issue par la petite porte cintrée qui sert à remuer le minerai, et à le retirer quand le grillage est achevé. La charge se

verse, pour chaque nouvelle opération, par une autre ouverture pratiquée sur la voûte, et qu'on bouche avec une pierre.

Les fourneaux de Guanaxuato sont préférés à ceux de Zacatécas, où une grande partie de la chaleur se perd sans utilité dans le foyer, à raison du système employé pour la communication de ce dernier avec la sole.

Dans les localités où l'on peut se procurer facilement de l'acide sulfurique, les minerais de cuivre composés d'oxyde ou de carbonate sont transformés directement en sulfate. Nous reviendrons sur cette préparation en décrivant le traitement du cuivre gris.

CHAPITRE II.

Amalgamation.

Amalgamation à froid, dite américaine (beneficio de patio).

On n'a aucune donnée sur la métallurgie de l'argent chez les Aztèques, avant la conquête ; on sait seulement, par les lettres de Fernand Cortez et les écrits de son compagnon d'armes Bernal Dias del Castillo, que les vaincus possédaient de grandes richesses en or et en argent. Solis, dans sa *Conquista de Méjico,* indique les mines comme une source de revenu de l'empire de Montézuma, et prétend que l'art des mines était assez avancé pour que l'on pût aller chercher le minerai à de grandes profondeurs et le traiter. Il est probable que les Aztèques se bornaient, comme les peuples de l'antiquité, à laver les sables argentifères et aurifères, et à fondre les minerais, qui se trouvaient dans un assez grand état de pureté pour donner immédiatement l'or et l'argent.

N'ayant à m'occuper ni de la statistique des mines du nouveau monde, ni de leurs produits, j'aborderai de suite l'amalgamation à froid, ou traitement par le mercure au patio, dont la découverte est due à Bartolome Medina, quelque temps après la conquête, en 1557, et qui peut être considérée, à certains égards, comme étant en partie le résultat d'une action électro-chimique.

Tous les minerais ne sont pas aptes à être traités au patio par le mercure ; l'argent métallique, l'argent sulfuré et l'argent chloruré rendent tout leur argent, quand ils sont en parties très-ténues, ce qui exige de réduire au préalable les minerais qui les contiennent à un grand état de finesse, par la porphyrisation et la mouture.

Les minerais qui se refusent à ce traitement sont ceux de cuivre, entre autres, le cuivre gris; les minerais plombeux, comme la galène; les minerais spathiques (à base de carbonate de chaux), etc.

On ne peut non plus extraire exactement l'argent des minerais qui renferment beaucoup d'antimoine, de la blende et des composés arsenicaux et cobaltifères. Les pyrites compactes argentifères présentent également de grandes difficultés, attendu qu'elles ne se décomposent que très-lentement à l'air.

La nature de la gangue exerce en outre une influence, vu le grand nombre de réactions chimiques qui ont lieu, lesquelles nuisent ou s'opposent tout à fait au succès de l'opération. Les minerais impropres, mêlés à ceux qui sont aptes à donner leur argent, peuvent donc nuire au traitement de ces derniers.

Mouture du minerai. La première opération à faire subir aux minerais destinés à l'amalgamation est la mouture, car du degré de finesse dépend le succès de l'opération. On commence, à cet effet, par broyer le minerai dans un bocard à huit pilons, près duquel sont placés des cribles en cuir percé, qui laissent passer des grains semblables à du gros sable, que l'on réduit ensuite en poussière très-fine dans des moulins appelés *arastres.*

Les arastres sont des aires ou plutôt des creux circulaires de trois mètres de diamètre, et dont le fond est formé de porphyre, de basalte ou autre pierre dure, placées aussi près que possible les unes des autres. Le pourtour extérieur est garni de planches jointives en chêne, à la manière des douves de tonneau, afin d'arrêter la poussière. Au centre se trouve scellée une pièce de bois destinée à recevoir le pivot d'un axe auquel est attaché un levier de $3^m,16$ de longueur, qui sert à atteler des mules. A ce levier sont adaptées deux traverses de bois, sur lesquelles sont attachées des pierres de même nature que celles qui composent l'aire, et qui ont un mètre de longueur et $0^m,5$ dans les autres dimensions ; chacune d'elles pèse de 250 à 300 kilogrammes. Pour fixer solidement ces pierres aux traverses, on passe celles-ci dans des trous pratiqués à cet effet dans l'intérieur, et où elles sont assujetties avec des chevilles. Avant

de se servir de ces moulins, on fait tourner les pierres pendant quinze jours, afin que leur surface et celle des aires, étant polies, puissent coïncider ensemble.

Il y a de grands et de petits moulins. Les premiers sont mis en mouvement par deux mules, et les seconds par une seule. Un établissement de soixante moulins exige 500 mules au moins; néanmoins les frais de mouture sont peu considérables, car ils ne dépassent pas $0^f,35$ par quintal (46 kilogrammes). Dans les mines où l'on fait usage d'un courant d'eau pour faire mouvoir le moulin, la dépense est encore moindre.

On met ordinairement 10 quintaux (460 kilogrammes) dans les grands moulins, et 5 (230 kilogrammes) dans les petits. A Guanaxuato, où l'argent est intimement mêlé avec le minerai, on ne mout ordinairement que 6 à 7 quintaux de minerai en vingt-quatre heures, et, quand le minerai est riche, on emploie le double de temps.

La mouture s'opère par la voie humide. On emploie habituellement, pour chaque quintal (46 kilogrammes), 150 livres d'eau (69 kilogrammes), si l'on veut qu'elle se fasse convenablement; ce n'est pas là une règle générale, car la quantité d'eau varie avec la richesse du minerai.

Outre les bocards, mortiers et moulins, il y a des exploitations où une grande partie des minerais, après avoir été desséchés dans des fours à réverbère et broyés dans des mortiers, sont tamisés ensuite dans des blutoirs mis en mouvement par un axe, au moyen de l'eau. La qualité de la poussière ainsi obtenue est bien supérieure à celle des farines que donnent les moulins, à moins que ceux-ci soient peu chargés et que la mouture dure vingt-quatre heures; dans ce cas, la farine est de première qualité.

Lavage pour séparer du minerai les parties métalliques. Avant de réduire les minerais en boue, il faut en retirer les parties métalliques les plus grosses, qui ne pourraient s'amalgamer que très-difficilement. Pour opérer cette séparation, on réduit les minerais à l'état de gros sable, qu'on lave dans une petite caisse afin d'enlever les parties les plus légères et de laisser les parties les plus pesantes, qui renferment de l'argent et quelquefois de l'or.

On adopte d'autant plus volontiers cette méthode dans quelques exploitations, que l'on manque de mercure, attendu que la perte de ce dernier augmente avec la teneur en argent. D'un autre côté, les plus gros grains étant peu propres à être enlevés dans le traitement au patio, on a un intérêt direct à ne soumettre à l'amalgama-

tion que des minerais peu riches, ou du moins qui ne renferment l'or et l'argent que dans un grand état de division. Cette opération achevée, on détermine la teneur en argent du minerai.

Extraction de l'or. Quand l'or se trouve en si faible proportion dans l'argent que les frais d'affinage ne permettent pas de le séparer, on introduit dans chaque moulin une petite quantité de mercure qui pénètre dans les fissures et les joints des pierres, et qui s'empare de l'or contenu dans le minerai au fur et à mesure qu'il est en contact avec lui.

L'amalgame ainsi formé ne se mêle pas avec les boues, et on le recueille tous les huit ou quinze jours. On retire ensuite l'or, en distillant le mercure ; mais l'or, résistant au frottement et à la trituration avec le mercure, n'est pas recueilli en totalité. Néanmoins ce procédé est en usage dans le traitement des minerais qui ont une moyenne teneur en or, et ne renferment pas d'argent.

Le minerai étant amené par la trituration à un état convenable de finesse, on procède à l'amalgamation, c'est-à-dire à la combinaison du mercure avec l'argent contenu dans les minerais. Cette opération exige l'emploi de plusieurs substances indispensables, le sel marin, le magistral et le mercure.

Sel marin. Le sel marin est à un prix assez élevé au Mexique; les mines de Tasco, Sultepec, Zacualpan, se procurent le sel de lagunes communiquant avec la mer aux environs d'Acapulco, ou de l'évaporation de l'eau d'une source salée située à une quinzaine de lieues de Tasco.

Pachuca, Real del Monte et les mines voisines vont le chercher dans les lagunes de Tampico, etc. Guanaxuato, Agangueo, etc., emploient le sel des lagunes voisines de Colima, sur la côte de la mer Pacifique; tandis que Zacatécas, le Fresnillo, etc., se servent d'un sel très-impur (*sal tierra*) recueilli sur le sol de la lagune du Penon blanco. Le sal tierra, analysé à l'École des mines, a donné :

Matières solubles, 212.......	0,190 chlorure de sodium.
	0,022 sulfate de soude.
Matières insolubles, 712.....	0,136 carbonate de chaux.
	0,016 id. de magnésie.
	0,098 oxyde de fer.
	0,462 argile et sable.
Eaux et matières organiques...	0,070
	1,000

A Guanaxuato et à Zacatécas, le sel revient rarement à un prix inférieur à 12 piastres la carga (138 kilogrammes), c'est-à-dire 47 francs les 100 kilogr.

Magistral. Le magistral n'est autre que la pyrite de cuivre (double sulfure de cuivre et de fer) grillée aussi parfaitement que possible, et moulue. Le sulfate de fer, qui est réduit à une température plus basse que le sulfate de cuivre, est décomposé et passe à l'état de peroxyde. De la bonne qualité et de l'emploi convenable du magistral dépendent la réussite et la promptitude de l'opération. Si l'on dépasse la quantité nécessaire, on perd beaucoup de mercure, et l'on éprouve de grands retards dans le rendement.

La pyrite de cuivre, après avoir été concassée dans un mortier, est mise en poudre dans un moulin à manége dit *tahona*, et lorsque la boue est bien desséchée, on la tamise et on la grille dans un four à réverbère. Le grillage dure deux jours; pendant ce temps, on remue à plusieurs reprises le minerai en tous sens avec un râteau de fer. Aussitôt que le soufre est bien enflammé, on ferme les ouvertures du four et on abandonne le grillage à lui-même.

On jugeait jadis de la qualité du magistral en en mettant une petite quantité dans la main avec un peu d'eau : si l'on éprouvait une forte chaleur, il était réputé de bonne qualité; si la chaleur était faible, il était mauvais. Cet effet, qui était dû à l'hydratation du sulfate, ne se manifestait pas quand le magistral était conservé pendant quelque temps à l'humidité. Or il est démontré aujourd'hui que le sulfate de cuivre hydraté est employé également avec avantage à l'amalgamation, surtout depuis que l'on fait usage dans les mines de sulfate de cuivre cristallisé obtenu dans les opérations de départ.

A Guanaxuato, la première qualité de magistral coûte de 10 à 11 piastres la carga de 300 livres (138 kilogrammes), c'est-à-dire de 39 à 43 francs les 100 kilogr., et 7 à 8 piastres la qualité inférieure, ou de 27 à 31 francs les 100 kilogr.

La qualité du magistral varie encore selon la composition de la pyrite : si celle-ci est compacte et accompagnée de peu de gangue, le grillage au four à réverbère donne un magistral qui contient 0,30 de sulfate de cuivre que l'on peut retirer aisément par la dissolution dans l'eau. Il y en a de si peu riches qu'elles ne donnent pas plus de 0,08 à 0,10 de sulfate.

Voici l'analyse du magistral employé à Guanaxuato, faite par M. Berthier :

Sulfate de cuivre anhydre...........	0,190
Sulfate de fer.....................	0,005
Sulfate de chaux..................	0,025
Oxyde de fer......................	0,250
Oxyde de cuivre..................	0,040
Acide sulfurique..................	0,008
Gangue pierreuse verte............	0,432
Eau............................	0,050
	1,000

On voit par cette analyse que la sulfatation du cuivre est à peu près complète.

Il y a des mines où l'on mêle ensemble avec la pyrite cuivreuse une quantité égale de pyrite ferrugineuse, et avec une proportion de sel qui est parfois la cinquième partie du mélange. Le grillage dure seulement cinq à six heures, et on laisse le magistral dans le fourneau jusqu'au jour suivant. Le magistral qui provient de cette opération est composé de sulfate de cuivre, de sulfate de fer et de chlorure de ces deux métaux, mais il n'est jamais aussi actif que le précédent.

On fait aussi du bon magistral avec des minerais de cuivre non sulfuré, mais alors on ajoute des pyrites de fer pour sulfater le cuivre.

On emploie encore dans le cours du traitement au patio, mais beaucoup moins que jadis, de la chaux et des cendres, quand il y a une trop forte proportion de magistral, afin d'en décomposer une partie. Les amalgamateurs disent dans ce cas que ces substances refroidissent, par opposition avec le magistral qui échauffe. La plus grande partie des minerais traités le sont aujourd'hui sans le secours de la chaux et des cendres; il y a encore, dit-on, des exploitants qui les emploient avant le lavage pour retirer l'amalgame.

Mercure. Cette substance est employée à l'état métallique dans une proportion qui varie, comme on le verra plus loin, suivant la richesse du minerai. Depuis 1557, époque où l'on a commencé à se servir de cet agent pour enlever l'argent de ses minerais, le gouvernement en monopolisa la vente. Jusqu'en 1767, le quintal (46 kilogrammes) se vendait 82,70 piastres ou 970 francs les 100 kilogr.; depuis, le prix fut réduit d'un quart et fixé à 62 piastres, ou à 728 francs les 100 kilogrammes. Les relevés statistiques prouvèrent que :

De 1761 à 1766, on livra 16447,30 quint. de mercure, et l'on frappa (kilogr. d'argent)................	1480464
De 1766 à 1771, on livra 19603,28 quintaux., et l'on frappa (kilogr. d'argent)......................	1665693
Augmentation.... 3156,98 quint. ou kil. d'argent.	185229

Ces résultats déterminèrent le gouvernement à abaisser encore le prix de mercure, qui fut fixé, en 1776, à 42,36 piastres le quintal (46 kilogr.).

De nouveaux relevés statistiques ont donné :

De 1772 à 1776, on livra	15460	quintaux de mercure, et l'on frappa (kil. d'arg.).	2062168
De 1777 à 1781, id.	27241	id.	2497474
Augmentation.....	11781	quint. de merc. ou kil. d'arg.	435306

Cet état de choses dura jusqu'à ce que, le gouvernement espagnol ayant fait un marché avec un capitaliste puissant, le prix s'éleva jusqu'à 130 et 150 piastres, ou de 1526 francs à 1760 les 100 kilogr., suivant la distance des mines à la mer. Le prix de cette substance peut varier beaucoup, comme on le voit; actuellement à Paris il ne coûte que 500 francs les 100 kilogr.

Amalgamation. Quand les minerais sont réduits en farine, on les transporte dans le patio, grande cour pavée avec des dalles bien jointes pour éviter l'infiltration du mercure, où l'on forme des tas appelés *montones* et *tortas*, qu'on abandonne pendant plusieurs jours pour laisser écouler les eaux surabondantes, après quoi on ajoute la quantité de sel jugée nécessaire, et l'on fait pétrir le tout pendant plusieurs heures par des mulets. Cette quantité, lorsque le sel marin est de bonne qualité, est de 0,015 à 0,02, pour les minerais d'une teneur ordinaire; quand le minerai est riche, il en faut davantage.

Après avoir bien mélangé le sel dans les montones ou tortas, on le laisse au repos pendant deux jours, pour que la solution s'opère et que la masse s'en imprègne.

La masse de minerai réduite en pâte, ou le monton, varie en poids suivant les localités, depuis 15 jusqu'à 32 quintaux (de 690 kilogrammes jusqu'à 1472 kilogr.). La torta formée de la réunion de plusieurs montones peut contenir, comme à Guanaxuato, 700 quintaux métriques; au Fresnillo, elle en renferme de 5 à 6 cents. On pétrit le minerai en faisant marcher dedans circulairement depuis

trois jusqu'à douze mulets pendant trois, six et huit heures; durant ce temps, des ouvriers remuent le tout avec des pelles de bois. Des tourtes de 600 quintaux occupent ordinairement quatre hommes et six mulets. Cette opération est le *repaso* (repassage). Pour les montones ou tas isolés, on n'emploie pour le repassage que des hommes.

Le retournement s'opère de la manière suivante : on arrange en cercle toute la boue du tas, on refoule la circonférence en avançant toujours vers le centre, de manière à former une spirale; puis on marche en traçant des parallèles que l'on coupe par des lignes égales. Après avoir marché ainsi trois fois, on remue le tas avec la pelle, et on retourne, de manière à faire venir dessus la boue qui était dessous. On nomme *pella* ces deux opérations; on en donne plusieurs, après quoi on laisse la boue rassemblée en cercle, on égalise la surface avec la pelle, et l'on en forme des cônes pointus. Quelques personnes pensent qu'avec le repassage fait par les hommes, on retire plus d'argent qu'en l'opérant avec les mulets.

Introduction du magistral. On ajoute ordinairement 0,015 de magistral, quand il est de bonne qualité et que le minerai est facile à traiter. La quantité cependant va jusqu'à 0,015 et 0,06. On le répartit dans tout le tas de la manière indiquée pour le sel, et l'on procède ensuite à l'addition du mercure, qu'on appelle incorporation.

Incorporation. Quand on effectue cette opération, le minerai ne doit être ni trop mou ni trop épais; l'état le plus convenable est celui dans lequel il se trouve quand les mulets marchent plutôt avec peine qu'avec facilité.

On prend 8 à 10 kilogrammes de mercure, que l'on met dans une toile que l'on presse avec la main pour le faire tomber sous forme de pluie. On ne donne d'abord au minerai que la moitié ou les deux tiers de la totalité du mercure nécessaire pour le traitement qui est ordinairement de $1^k,38$ pour $0^k,230$ d'argent contenu dans le minerai. Quand la répartition du mercure est faite, on repasse et on laisse reposer pendant plusieurs jours.

Il est nécessaire ensuite d'essayer les tourtes ou les montones, afin de savoir dans quel état se trouvent le mercure et la limaille (*limadura*). Suivant Barba, le mercure est un miroir dans lequel se réfléchit la bonne ou la mauvaise disposition des minerais, ainsi que les divers accidents qui peuvent se présenter dans le cours du traitement.

Pour essayer le minerai, on prend une tasse appelée *jcara*, formée avec la coque d'un fruit nommé *xicalcuahuitl*. Cette coquille a de $0^m,16$ à $0^m,20$ de diamètre et de $0^m,09$ à $0^m,10$ de profondeur; elle est noire et bleue en dedans. Celles qui sont rouges ou vertes, trompant les yeux par les reflets que ces couleurs produisent sur la surface du mercure, sont rejetées. On opère ensuite de la manière suivante :

On délaye doucement dans l'eau environ $0^k,230$ de boue prise sur divers points de la tourte; on lave dans un grand vase de terre cuite, en imprimant un mouvement propre à enlever toutes les parties légères, et de manière qu'il ne reste au fond de la tasse (jcara) que la limaille d'argent, le mercure recouvert d'une auréole et quelques parties métalliques de minerai; on conserve en même temps une très-petite quantité d'eau claire dans la tasse, qu'on incline avec la main, et, par le léger mouvement de cette eau, on donne aux dépôts métalliques une telle disposition que la limaille d'argent occupe la partie supérieure près du bord de la tasse. Le dépôt métallique vient ensuite, puis au fond se trouve le mercure ou l'amalgame en masse.

La masse de mercure qui se trouve au fond doit être examinée relativement à la couleur et à la quantité d'argent qu'elle contient. On estime la quantité par le plus ou moins de mercure que la masse laisse échapper quand on la presse avec le pouce sur la paroi de la tasse.

La limaille (*limadura*) est la partie la plus importante à examiner. On prend à cet effet la tasse de la main droite, et, tout en l'inclinant, on frotte la limaille avec le pouce de la main gauche; on examine avec attention sa couleur, les particules grosses et menues qu'elle contient, et le plus ou moins de facilité avec laquelle elle se convertit en amalgame par le frottement; on voit enfin si l'amalgame qui en résulte est épais, fluide ou sec. L'amalgameur juge alors de sa richesse.

En faisant l'essai immédiatement après avoir repassé quand l'incorporation a été effectuée, on trouve dans la jcara, outre la gangue du minerai, du mercure parfois réuni, et le plus souvent sous forme de petites perles, qui ne sont que du mercure dans un grand état de division. En frottant ce mercure entre les doigts, et en l'exprimant à travers un linge, à peine y reconnaît-on des traces d'amalgame. On se borne, dans ce cas, à bien examiner la couleur du mercure : quand il est blanc ou qu'il tire plus ou moins sur le jaune,

c'est une preuve qu'il n'y a pas assez de magistral; lorsque sa couleur est très-plombée ou d'un gris cendré très-prononcé, on est certain alors que la proportion de magistral est trop forte. On dit alors que la masse est chaude. L'état le plus convenable est lorsque la surface du mercure a une légère couleur grise.

Vingt-quatre heures après, l'essai montre que la tourte est dans un état bien différent; on sent au toucher du mercure, de l'amalgame et de l'argent. Le mercure a tout à fait changé d'aspect, et s'est transformé en petites graines d'une couleur jaunâtre, et qui constituent la *limadura*. En frottant cette limaille avec les doigts, on obtient de l'amalgame d'argent nommé *pasilla*. Tels sont les caractères distinctifs d'un bon traitement.

On reconnalt en outre avec une certaine exactitude la teneur du minerai à la grosseur des particules de la limaille, à la quantité plus ou moins grande de cette dernière, à la facilité ou à la difficulté qu'il y a d'en former un amalgame, à la manière dont est formé ce dernier, enfin à la mollesse ou à la dureté.

Quand le minerai est riche, il arrive que souvent la limaille, quoique triturée fortement entre les doigts, ne passe pas à l'état d'amalgame.

La limaille donne souvent plus d'indices que la couleur du mercure en masse. La couleur jaune, par exemple, est un signe de froideur, dans le langage des amalgameurs, qui ne nécessite pas toujours cependant l'addition du magistral. Un jour ou deux après l'incorporation, on peut résoudre ce doute avec plus de certitude. Si, outre la couleur jaune du mercure, on trouve la limaille très-molle, et donnant un amalgame fluide en la pressant, on en conclut qu'il est nécessaire d'ajouter du magistral. Tant que les tas ou tourtes se montrent en cet état, il ne faut que les repasser tous les quatre ou six jours, et donner régulièrement quatre ou six pelles au tas. Il résulte de là que le mercure se combine peu à peu avec l'argent, en sorte qu'au bout de dix, quinze ou vingt jours, ce dernier est entièrement converti en amalgame sec; c'est à ce moment que l'on fait une nouvelle addition de mercure, opération qu'on appelle *cebar* (engraisser). Elle se fait en suivant la même marche que pour l'incorporation; on n'ajoute que le quart, le tiers ou la moitié au plus du mercure déjà agrégé.

Immédiatement après avoir engraissé et repassé les tourtes, les essais montrent souvent et le plus communément quand l'addition du mercure a été plus grande que celle qui correspond à la limaille

un peu détériorée ou amollie, une apparence qui semble se rapprocher de l'état qui se manifeste ordinairement au moment de rendre. Dans ce cas, on ne peut former un jugement exact sur le minerai et la marche du traitement que vingt-quatre heures après avoir engraissé, temps suffisant pour que la limaille ait atteint l'état qui correspond à la qualité du minerai et aux circonstances du traitement, à moins que, pendant cette opération, il ne se soit commis quelque erreur et que le temps n'ait été contraire.

Le mercure se combine, après deux ou trois repassages, dans l'espace de huit ou quinze jours, avec assez d'argent pour former un amalgame bien sec. On continue alors à engraisser jusqu'à ce que l'essai démontre que le tas a rendu, c'est-à-dire que tout l'argent que le traitement au patio peut donner est amalgamé.

Rendement. Pour s'assurer que la tourte a rendu tout l'argent contenu dans le minerai, il n'y a de méthodes exactes que celles qu'indique la chimie. En Amérique, les amalgameurs s'en tiennent à des indices qui suffisent pour leur montrer que l'opération ne peut aller au delà. Il arrive souvent qu'après l'addition du mercure et le repassage, la limaille, dans la jcara, paraisse convertie en amalgame ou masse peu épaisse et fluide. Si cet état de la limaille ne change pas d'aspect dans l'espace de vingt-quatre heures, toutes choses égales d'ailleurs, on est certain que le tas est sur le point de rendre tout son argent; mais le véritable indice est lorsqu'au lieu de limaille, le déchet de mercure se montre dans la jcara et qu'en le prenant avec le doigt, il se forme de petites gouttes ou perles de même métal qui finissent par couler, ce qui n'arrive jamais avec la limaille et avec l'amalgame quelque fluide qu'ils soient; mais cette épreuve demande à être faite avec une grande attention pour ne pas se tromper sur le véritable état du traitement. Ces remarques indicatives n'ont de valeur qu'autant qu'on a employé des proportions convenables de mercure. Il peut arriver, en pareil cas, que la quantité de mercure agrégée soit si grande que l'on n'aperçoive pas de limaille, et que l'essai indique tout d'abord que le tas ou la tourte ait donné tout l'argent qu'on peut en espérer, quoique l'amalgamation paraisse à peine commencée.

Accidents survenus dans le traitement. Dans le cours de l'amalgamation il se présente une foule d'effets dont plusieurs sont nuisibles et qui proviennent du plus ou moins de substances employées, de l'agitation plus ou moins répétée des tourtes et des degrés de chaleur auxquels elles ont été exposées.

On dit que le monton est chaud ou s'est échauffé quand le mercure recueilli avec la sébile a une couleur grise ou plombée ; et, suivant la teinte, on dit que le monton est chaud, très-chaud, ou que sa chaleur commence.

Ce dernier cas n'est pas désavantageux; mais il n'en est pas de même quand la masse est arrivée au degré chaud ou très-chaud, car il en résulte, outre une perte considérable en mercure, un retard plus ou moins long dans l'opération, ce à quoi il faut parer le plus tôt possible.

Une addition de chaux et de cendres fait cesser cet état au bout de quelques heures; on peut l'employer sans crainte lorsque l'on est arrivé à la fin de l'opération et que la masse traitée a déjà rendu; mais les amalgameurs se servent de ce moyen avec prudence au début ou au milieu de l'opération. La chaux ou la cendre font en effet perdre au mercure la couleur plombée; mais, si l'on dépasse le degré convenable, le traitement est faussé, et il y a perte d'argent.

On dit que le monton est froid quand le mercure est très-blanc ou jaunâtre, que sa superficie se couvre d'une teinte gris-noirâtre ou gris de fer et parfois de diverses nuances de l'iris, intermédiaires entre ces deux couleurs. Cet indice démontre que la masse n'a pas assez de magistral; dans ce cas, on en ajoute une nouvelle quantité.

Il est à remarquer que, si l'on délaye le mercure d'un monton échauffé dans de l'eau, celle-ci se trouble et se remplit de nuages de couleur gris-blanc; on dit, dans ce cas, que l'eau fume. Si le mercure a une teinte noirâtre, ce qui indique le froid, l'eau est peu ou point troublée.

Durée du traitement. Le temps que demande l'amalgamation au patio, depuis la salaison jusqu'au rendement, ou au moment du lavage des tourtes, varie considérablement selon la nature du minerai, la température et les modifications qu'on a dû introduire dans le cours de l'opération; la durée de l'opération varie de huit jours à deux mois.

Il y a peu de minerais qui puissent être traités en huit jours; il faut, outre la qualité voulue, que le traitement se fasse dans un climat chaud, sous certaines conditions atmosphériques non encore déterminées. Les praticiens se bornent à consulter le baromètre. Suivant eux, selon que le baromètre est plus bas ou plus haut, les mêmes minerais demandent plus ou moins de temps. Il y a également des variations selon la saison où l'on opère.

La fréquence et le bon emploi du *repaso* (agitation de la masse par des animaux qui la piétinent huit heures par jour), l'habileté dans l'emploi du magistral, influent beaucoup sur le peu de durée de l'opération, quoique parfois ce soit aux dépens d'une grande quantité de mercure.

Mais ce qu'il y a de plus efficace pour obtenir le rendement dans le plus bref délai possible, c'est une préparation convenable au fourneau, ou une nouvelle application de l'étuve dont nous parlerons plus loin.

On ne peut non plus donner de règle générale pour le nombre de repasos qu'exige ce traitement, depuis son commencement jusqu'à sa terminaison. Les minerais dociles, traités à une température élevée, peuvent rendre avec cinq ou six repasos, tandis que les minerais rebelles ou seulement de docilité moyenne, traités à une chaleur tempérée, en réclament dix et jusqu'à seize.

Lavage. Quand l'amalgamation est achevée, on procède au lavage des boues pour en séparer l'amalgame. L'opération est toute mécanique. Nous renvoyons, pour tout ce qui s'y rapporte, au traité de l'amalgamation de la Nouvelle-Espagne, de Sonneschmidt.

Séparation et distillation du mercure. Quand l'amalgame est bien pur, on le met dans une chausse de coton ou de grosse toile, ayant la forme d'un cône, dont la longueur est de $1^m,70$ et environ de $0^m,30$ de diamètre à la base. Cette chausse est garnie d'une ceinture, de chaînes de fer à la base pour la suspendre, et, en dehors, d'une autre chausse en basane ou en toile fine, afin que le mercure qui traverse la chausse intérieure se réunisse plus facilement, sans s'éparpiller, dans une caisse de cuivre nommée *tiburon*.

Quelques heures après avoir introduit l'amalgame dans la chausse, il s'est écoulé assez de mercure pour qu'on la descende et qu'on la vide. On n'a un amalgame bien sec qu'autant que la chausse reste suspendue au moins vingt-quatre heures.

Lorsque l'amalgame est retiré des chausses, on le façonne en pains, au moyen de moules en bois ou en fer. Ces pains, qui ont 6 à 8 centimètres de hauteur, sont placés dans une cloche (*capellina*), les uns au-dessus des autres, de manière à ce que ceux de dessus se trouvent vis-à-vis des intervalles des pains de dessous.

La capellina est un cylindre de cuivre fondu, dans lequel on distille l'amalgame. Il y en a de toutes les grandeurs, mais les plus ordinaires ont depuis $0^m,10$ jusqu'à $0^m,85$ de hauteur. Ils sont construits de manière à s'ajuster exactement dans une espèce de bassine de

cuivre de même diamètre, ayant de 0m,32 à 0m,42 de profondeur, avec une ouverture de la grandeur de 0,03 au centre du fond. On garnit extérieurement cette bassine de pierres et de mortier, en ayant soin que son ouverture soit de niveau avec le sol du foyer. A l'un des côtés se trouve une auge un peu élevée, de laquelle part un conduit souterrain allant à la bassine, disposée de manière que l'eau l'entoure et passe par-dessous pour se rendre dans un autre petit canal qui conduit à une auge en pierre.

Un chandelier de fer de 0m,46 à 0m,54 de hauteur, et de 0m,30 à 0,40 de diamètre, ayant à sa partie inférieure un pied rond entouré de fer, de même largeur que le chandelier, est placé au milieu du bassin, et au-dessus du plateau les pains, en les mettant circulairement six par six les uns au-dessus des autres, à une aussi grande distance que le permet la capellina, en ayant soin que la largeur des pains et celle du plateau soient telles qu'il reste autour de l'amalgame un espace vide de 3 ou 4 centimètres. Il convient aussi que le chandelier soit de 0m,05 à 0m,08 plus haut que le bord de la bassine, afin que l'amalgame se trouve élevé sur le sol du chauffoir où la chaleur est plus grande.

Cela fait, on passe un bâton dans l'anse de la capellina, on la place au-dessus de l'amalgame, puis on lute avec de la cendre mouillée les points de jonction de la capellina et de la bassine; alors on place autour, à 15 ou 20 centimètres, huit à dix briques, on remplit de charbon l'espace compris entre les briques et la capellina, et on commence à chauffer l'amalgame en ouvrant un peu le petit robinet de l'auge, afin que l'eau coule en dessous de la bassine dans la caisse, que tout le mercure contenu dans l'amalgame se réunisse dans cette caisse. Cette opération dure ordinairement huit à dix heures; on obtient ainsi de l'argent assez pur.

Perte de mercure. Dans l'amalgamation, il y a toujours perte de mercure soit pendant le traitement, soit dans le lavage. Dans les usines où l'on se sert de lavoirs à auges simples, qui exigent un bain de mercure plus considérable que ceux à auges doubles, on perd plus de mercure avec les premiers qu'avec les autres. La perte est ordinairement de 1k,5 par chaque kilogramme d'argent retiré, quelquefois 2 kilogrammes, mais rarement au delà.

Titre des résidus. La contenance des résidus varie selon le plus ou moins d'aptitude des minerais à être traités au patio. Sur les 10,000,000 quintaux mexicains de minerais traités par la méthode du patio, au Mexique, chaque année, la moitié au moins est traitée

avec tant de certitude, qu'en moyenne on pense qu'il n'échappe pas deux gros par quintal au traitement, ou 0,00016, en y comprenant même ceux qui renferment trois marcs par quintal.

Les minerais n'étant pas tous également dociles, il est des exploitations où l'on trouve des résidus renfermant une, deux, trois onces au quintal, c'est-à-dire 0,00062, 0,00124, 0,00182 d'argent.

Extractions des parties métalliques pulvérulentes des résidus. Dans les exploitations où la mouture du minerai se fait en pilant et tamisant, on a coutume d'extraire la grenaille des résidus qui contiennent une quantité considérable de gros détritus métalliques qui n'ont pu être enlevés par le traitement au mercure.

La même chose a également lieu dans certaines exploitations où l'on se sert du moulin dit *tahona*, quoique les détritus n'égalent jamais en quantité ni en richesse ceux qui résultent des minerais pulvérisés et tamisés.

Dans les exploitations où l'on met en usage le lavage des montons par la méthode dite du *baquet*, il devient très-important de séparer les grenailles des résidus; car cette méthode inexacte laisse perdre une grande quantité de particules d'amalgame d'argent; dans les résidus les plus grossiers, on extrait celles-ci avec leurs grenailles et on les sépare.

C'est dans les grands baquets, bassins ou réservoirs qui se trouvent auprès du lavoir, qu'on laisse déposer les résidus les plus grossiers, nommés *jalzontles ;* on les ramasse après le lavage des tourtes terminé, on les lave sur des planillas, espèce d'auges de 1m,30 de long, et de 0m,56 de large; elles sont ordinairement faites en planches; on en creuse aussi dans un tronc d'arbre, de manière à former un canal bouché d'un côté.

Ces auges sont disposées les unes à la suite des autres, et le long d'un filet d'eau courante. On y jette une certaine quantité de ces jalzontles, en y introduisant de l'eau du canal; on remue avec de petits bâtons jusqu'à ce que l'eau ait entraîné toutes ou presque toutes les particules boueuses, laissant sur l'auge le précipité métallique que l'on recueille, et qui est la grenaille. Cette manipulation est faite par des femmes, et, quoique lente, elle leur laisse quelque bénéfice.

Quand le minerai est très-chargé de pyrites, dont le poids spécifique est à peu près égal à celui du minerai d'argent, on se borne à les retirer pour en former du magistral, en les mêlant avec les pyrites cuivreuses.

Pour obtenir ces pyrites, des femmes dressent une portion de terrain près d'une eau courante ou d'une fontaine, en lui donnant un peu de pente du côté de l'eau, et en formant avec des pierres et de la boue des rebords sur les deux côtés et à la partie supérieure. Après avoir déposé au haut une quantité plus ou mois considérable de jalzontles, elles l'étendent et l'arrosent avec de l'eau qu'elles y jettent au moyen d'une corne ou d'une augette, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que les pyrites, que l'on recueille et sépare pour recommencer de nouveau la même opération.

La pyrite que l'on retire dans les lavages est destinée à la préparation du magistral; quand elle renferme assez d'argent pour que l'on puisse la traiter avantageusement par le mercure, on la grille dans un fourneau à magistral, et on la moud à la tahona avant de la mettre au patio.

On peut aussi traiter de la même manière les grenailles que l'on retire des résidus, mais le plus ordinairement on les fond.

Chloruration avant l'addition du mercure. On vient de voir que pour opérer la combinaison du mercure avec l'argent il fallait au préalable changer ce dernier en chlorure, en mélangeant dans des proportions convenables du minerai d'argent, du sel ou magistral et du mercure; on s'est demandé s'il n'y aurait pas de l'avantage à chlorurer immédiatement l'argent, afin d'éviter une trop grande perte de mercure.

Sonneschmidt, qui s'est occupé de cette question, a reconnu qu'en chlorurant l'argent comme on vient de le dire, on ne peut retirer ce métal qu'autant qu'on ajoute une nouvelle quantité de magistral après l'addition du mercure. On considère donc la méthode de chloruration directe comme insuffisante pour opérer l'amalgamation; mais il n'est pas certain que ce soit là un fait bien démontré.

Traitement au patio avec addition d'amalgame de plomb, ou d'amalgame de cuivre. Dans les localités où les minerais d'argent et de plomb sont abondants lors de l'incorporation, c'est-à-dire lors du mélange du minerai avec le sel et le magistral, on ajoute par chaque quintal métrique de minerai, avant l'addition du mercure, $0^k,100$ ou $0^k,150$ d'amalgame sec de plomb avec une portion de sel; on abrége ainsi la durée du traitement.

Quelques amalgameurs ajoutent par chaque kilogramme d'argent qu'ils supposent exister dans le tas deux kilogrammes d'amalgame de plomb, prétendant qu'au moyen de cette méthode on gagne du temps et on épargne du sel. Les opinions sont divisées sur ce point;

cependant tous ceux qui ont expérimenté conviennent que l'amalgame de plomb facilite la combinaison de l'argent qui se trouve dans le chlorure avec le mercure; mais cette méthode a l'inconvénient d'exiger une coupellation pour enlever le plomb. L'amalgame constitue un couple voltaïque, dont le plomb est l'élément électro-positif; ce métal décompose seul le chlorure d'argent, de sorte que l'on ne perd de mercure que dans le lavage.

M. Bouring a proposé un autre procédé d'amalgamation : au lieu du magistral, il emploie une combinaison de bichlorure de cuivre et de protoxyde, formée comme il suit : on prend 125 parties de deutoxyde qu'on fait bouillir avec 25 parties de sel marin et 25 de sulfate de cuivre dans l'eau; il se forme un oxychlorure insoluble dans le sel marin. On lave, on ajoute 100 parties de cuivre métallique très-divisé, précipité du sulfate, comme il sera dit plus loin. On fait bouillir pendant un quart d'heure jusqu'à ce que ce métal ait acquis la couleur rouge. On peut combiner de nouveau ce composé avec une nouvelle partie de cuivre métallique, en faisant bouillir une seconde fois. Pour obtenir le cuivre dans un grand état de division, on prend 125 parties de sulfate de cuivre et 68 de sel marin, bien mêlées ensemble; on met peu à peu ce mélange dans de l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique, et dans laquelle se trouve du fer très-bien décapé et qui décompose les sels de cuivre.

Pour montrer comment agit ce composé, on le broie dans un mortier avec du minerai d'argent, de l'eau et du sel marin. On emploie, pour des minerais d'une teneur de 0,0025, 25 pour 100 d'oxychlorure de cuivre du poids de l'argent et 0,02 de sel du poids du minerai.

Voici ce qui se passe : l'oxychlorure de cuivre cède son oxygène au soufre qui se change en acide sulfurique, lequel se combine avec la soude du sel. L'acide chlorhydrique résultant de la décomposition du sel et de l'eau se combine avec le protochlorure de cuivre : il se forme alors un bichlorure qui est décomposé par le mercure en protochlorure de cuivre, avec formation de protochlorure de mercure. Le protochlorure de cuivre redevient oxychlorure, et ainsi de suite; l'argent mis à nu se combine avec le mercure.

M. Bouring, qui a fait usage de ce composé en Amérique, pense que, dans la méthode d'amalgamation en usage au Mexique, il s'opère des réactions semblables. L'emploi de l'amalgame de cuivre ayant présenté de bons effets, nous avons dû en parler avec

quelques détails, d'autant plus que cet amalgame agit aussi comme couple électro-chimique.

Vocabulaire. Au Mexique, comme dans tous les pays miniers, les mineurs ont des termes techniques, qui changent d'une contrée à l'autre, et qui composent, dans chaque localité, un vocabulaire spécial, et que nous avons cru devoir donner ici, attendu que ces expressions se trouveront reproduites souvent dans ce chapitre.

Libra. La livre mexicaine, composée de 16 onces ou de 2 marcs, est égale à 459^{g},76; on admet 460 grammes, afin d'éviter les fractions.

Un *arroba* vaut 25 livres, et le quintal, qui se compose de 4 arrobas, pèse 46 kilogrammes.

Monton. Poids de minerai de 32 quintaux, ou 1,472 kilogrammes.

Carga. Poids de minerai de 14 arrobas, ou 350 libras, c'est-à-dire 161 kilogrammes.

Vara. Mesure linéaire égale à 0^{m},848.

Pepinar. Action par laquelle on brise, à l'aide d'un petit marteau à main, afin de séparer le minerai de la gangue.

Molino. Machine à broyer, composé de huit pilons de bois, garnie à l'extrémité inférieure de cubes de fer, nommés *almadonetas*, et mis en mouvemeut par un manége; les fragments de minerai y sont réduits par percussion à la grosseur d'un gros grain.

Arrastra. Espèce de meule pour achever la trituration du minerai, dont le diamètre est de 3 vares $\frac{1}{2}$ (2^{m},97). Le fond en est formé de cubes allongés de porphyre de $\frac{3}{4}$ de vare (0^{m},64) de hauteur, et $\frac{1}{4}$ de vare (0^{m},21) dans chacune des autres dimensions. Ces cubes sont placés le plus près possible les uns des autres, et les vides qui pourraient encore exister sont remplis par des fragments de porphyre.

Au centre de l'aire se trouve une pierre pour recevoir l'axe en fer d'un arbre vertical en bois; les bords de l'aire sont garnis de glaise et de planchettes pour retenir les boues métalliques. L'arbre est muni de quatre leviers à chacun desquels s'attache un cube allongé de porphyre d'environ 1 mètre de long, de 0^{m},30 à 0^{m},35 sur les deux autres dimensions, et dont le poids est d'environ 115 kilogrammes. L'arbre est mû par un bras auquel vient aboutir un système d'attelage pour deux mules.

Pour polir l'aire on fait fonctionner les meules à vide pendant trois semaines.

Patio. Grande cour où s'opère l'amalgamation, pavée avec des dalles très-bien jointes pour éviter l'infiltration du mercure.

Tentadura. Essai fait en plaçant environ 250 grammes de minerai broyé dans une petite tasse en faïence ou en calebasse vernie, et en lavant afin de ne conserver que les parties métalliques.

Ensalmorar. Ajouter le sel aux boues métalliques.

Magistral. Sulfate anhydre de cuivre, obtenu par le grillage du cuivre pyriteux dans un four à réverbère destiné uniquement à cet usage : toutes les issues du four sont fermées dès l'instant que le soufre est en pleine combustion.

Encorporar. Action d'ajouter aux boues métalliques la première quantité de mercure.

Cebar. Addition de mercure.

Repaso. Fouler les boues métalliques avec les pieds des hommes ou ceux des mulets.

Render. Situation des boues métalliques indiquant qu'elles ont cédé au mercure tout l'argent qu'on en peut retirer.

Lavar. Lavage des boues métalliques pour en séparer l'amalgame.

Quemar. Distillation du mercure pour obtenir l'argent de l'amalgame.

Fundir. Convertir l'argent en lingots quand il est retiré de l'amalgame.

Consumido. Perte d'un poids de mercure égal à celui de l'argent obtenu, et que les *azogueros* regardent comme inévitable.

Perdida. Perte du mercure en sus du *consumido.*

Azogueros. On nomme ainsi ceux qui dirigent le travail des *haciendas de beneficio*, et particulièrement les *tortas.*

Torta. Réunion de 12 à 1,500 quintaux de boues métalliques (de 55000 à 70000 killogr.)

Haicenda de beneficio. Usine où s'opère l'amalgamation du minerai.

Limadura. Partie de l'argent faiblement unie au mercure, et qui, dans la sébile, se sépare nettement de l'amalgame sec.

Capellina. Cloche en bronze, sous laquelle on place l'amalgame sec afin d'opérer la volatilisation du mercure.

Amalgamation freybérienne.

On trouve dans un ouvrage de M. Schutler sur la Métallurgie, imprimé en 1738, que l'amalgamation américaine fut introduite à Konsberg en Norwége, dans le but d'extraire l'or et l'argent des

minerais de cette contrée. L'appareil décrit par cet auteur consistait en dix-huit petits vases cylindriques disposés en cercle, et dans lesquels se trouvait le minerai mêlé avec le mercure ; la masse minérale était agitée, dans chaque cylindre, au moyen d'une tige verticale munie de palettes, et tous les axes mis en mouvement à l'aide d'une grande roue dentelée horizontale placée au centre.

Cet essai d'amalgamation resta à peu près ignoré jusque vers la fin du dix-huitième siècle, où les métallurgistes s'en occupèrent de nouveau. En 1780, le baron de Born proposa au gouvernement autrichien d'adopter ce procédé dans les districts de mines de Hongrie. Frappé des avantages qui pouvaient en résulter, ce gouvernement demanda que l'on fît des expériences préparatoires, qui eurent lieu dans des mines près de Schœmnitz, dans la Hongrie inférieure. Quoiqu'elles n'aient pas été suivies de l'introduction immédiate de ce procédé dans ces contrées, cependant on le perfectionna au point que l'on en rendit la pratique fructueuse en Europe. Le gouvernement saxon, informé des avantages qui pourraient en résulter pour les mines qui lui appartenaient, envoya quelques personnes à Schœmnitz pour s'entendre avec le baron de Born ; parmi elles se trouvait le baron de Trébia, qui, plus tard, devint directeur général des mines de Saxe.

Les premières expériences sur l'amalgamation eurent lieu à Freyberg en 1790, sous la direction de M. Charpentier. Le bâtiment dans lequel l'établissement avait été formé fut incendié quelque temps après. On reconstruisit immédiatement une nouvelle usine qui fut pourvue de tous ses accessoires en 1794. Pour prévenir le retour d'une semblable calamité, une machine hydraulique fut placée au centre, de manière à agir sur toutes les parties du bâtiment en cas d'incendie.

Plusieurs auteurs ont écrit sur l'amalgamation freybérienne; on peut même dire qu'il en est fait mention dans tous les ouvrages publiés en Europe sur la métallurgie de l'argent. On trouve entre autres, une relation détaillée du procédé dans le voyage en Hongrie du docteur Bright ; Héron de Villefosse, dans son ouvrage *de la Richesse minérale*, l'a exposé avec de grands développements, et l'on trouve dans l'atlas les plans et coupes de l'usine.

L'ouvrage allemand de M. Lampadius sur la Métallurgie, contient également de grands détails sur le procédé, ainsi que des planches indiquant les différentes parties de l'établissement ; mais l'ouvrage le plus précieux pour les métallurgistes est, sans aucun doute,

le *Traité de l'amalgamation européenne* des produits argentifères et des minerais de fonderie par M. Winckler, assesseur auprès de la direction supérieure et royale des mines de Freyberg, ouvrage publié en 1833, et dans lequel on trouve les détails les plus minutieux relatifs à l'amalgamation, telle qu'on la pratique à Freyberg. Ces ouvrages vont nous servir de guides pour l'exposé succinct que nous allons présenter des différentes opérations en usage à Freyberg pour l'amalgamation après grillage.

De la nature des minerais propres à l'amalgamation. Lorsque l'on se propose de traiter un minerai d'argent, il faut commencer par rechercher s'il vaut mieux extraire l'argent par le plomb au moyen de la fonte, ou bien par le mercure en employant la voie humide. La nature du minerai, les ressources locales en combustible, en sel marin, en mercure, en eau et en pyrites, sont autant d'éléments nécessaires qui doivent être pris en considération pour la solution de la question.

L'expérience a démontré que l'on peut traiter par l'amalgamation tous les minerais dans lesquels l'argent se trouve à l'état natif ou combiné avec le chlore, le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le plomb et le cuivre, pourvu toutefois que ces trois derniers métaux ne s'y trouvent pas en trop grande quantité, et que leur teneur ne dépasse pas une certaine limite hors de laquelle l'amalgamation est impossible, à moins d'occasionner une perte considérable de mercure.

Si les minerais sont très-plombeux et très-cuivreux, on est obligé de les fondre, lors même qu'ils renferment une forte teneur en argent.

Quant aux minerais qui contiennent une grande quantité de pyrites, ils sont très-propres à l'amalgamation telle qu'on la pratique à Freyberg, en raison du soufre qu'ils renferment, et qui est une substance indispensable à la préparation que l'on doit faire subir aux minerais.

Les minerais choisis à Freyberg pour l'amalgamation sont de deux sortes : ceux qui contiennent peu ou point de plomb et de cuivre, et dont la teneur est de 2 onces $\frac{1}{2}$ à 4 onces par quintal (de 0,0015 à 0,0025) ; et les minerais de choix dont on a enlevé la gangue. Chaque espèce de minerai, quand on la reçoit à l'usine, est déposée dans une caisse séparée ; et l'on note avec soin sur un registre sa teneur en argent, en pyrites, ainsi que sa composition. Au moyen de cette disposition, le mélange de ces différents minerais peut se faire sans difficulté. On prépare ainsi 20,000 kilogrammes à la fois. Cette quan-

tité est celle que l'on grille par semaine dans les quatre fourneaux en activité. Le contenu en argent de ces 20,000 kilogrammes n'excède pas 50 kilogrammes. Le mélange s'opère de la manière suivante : les minerais, choisis pour le mélange, après avoir été broyés, sont transportés et étendus avec soin sur le plancher d'une pièce spacieuse située immédiatement au-dessus des fourneaux de grillage. On commence par former une couche de minerais de 8 à 10 centimètres d'épaisseur : on projette dessus une couche de sel, puis au-dessus de cette dernière une autre couche de minerai, ainsi de suite. Les minerais desséchés sont ordinairement entremêlés avec les minerais de choix ; le sel est tamisé préalablement afin qu'il soit très-divisé : on forme ainsi un lit de $0^m,65$ à 1 mètre de hauteur de couches alternatives de minerai et de sel. Quand toute la masse a été bien retournée et mêlée, on la sépare en tas de 200 kilogrammes ; ces charges sont déposées dans une pièce plus basse ; chacune d'elles est destinée à être mise dans un fourneau situé au rez-de-chaussée, et descend sur la sole du four au moyen d'un tuyau de communication.

Fourneau de grillage. Ce four est tout simplement un four à réverbère de petite dimension. Des chambres établies sur la partie supérieure du four à griller communiquent avec lui, et sont destinées à recueillir les parcelles de métal qui pourraient être enlevées par le tirage. Afin de faciliter le dépôt de ces particules, les ouvertures des chambres sont larges d'un côté, étroites de l'autre. Ces chambres se rendent dans un conduit. Au-dessus de l'aire où s'opère le dessèchement, est un tuyau fermé, qui sert à déverser la charge dans le fourneau : ce tuyau est pourvu d'un couvercle. Les minerais passent de l'aire dans l'intérieur du four, au moyen d'une petite porte ; le fond de l'aire qui sert à dessécher est un peu élevé au-dessus du fond du four, et l'un et l'autre ont une légère inclinaison vers la grille. Ces quatre fourneaux sont sur deux rangs, ayant une cheminée commune au centre ; ils sont entourés d'une hotte qui empêche les vapeurs qui pourraient s'échapper par la porte de devant, de se rendre dans les différentes pièces du bâtiment. L'intérieur de la hotte communique avec le petit tuyau ; ces fourneaux ressemblent aux fourneaux à réverbère, dans lesquels on peut traiter 3,000 à 3,500 kilogrammes de minerai.

Quelques métallurgistes ont émis l'opinion que les dimensions de ces fourneaux pourraient être augmentées, et que l'on pourrait ainsi diminuer les frais de grillage ; mais il est probable que cette tentative a été faite sans succès à Freyberg.

Le minerai, une fois grillé, est retiré du four et placé dans de petites boîtes de bois contenant 50 kilogrammes : six de ces boîtes sont placées dans une caisse carrée et montées à l'étage supérieur au moyen d'une trappe ; là le minerai est tamisé, afin de séparer les parties grillées de celles qui ne l'ont pas été.

Les ouvriers portent le minerai dans des boîtes placées à différents degrés, et, arrivés au lieu de décharge, ils les vident dans une ouverture qui est munie d'un couvercle, d'où le minerai descend sur deux cribles inclinés à droite et à gauche, dont les trous ont environ de 3 à 4 centimètres carrés : les parties grenues tombent dans des boîtes mobiles ; celles qui passent à travers le crible tombent dans des cases sur le côté opposé des degrés. Tout cet appareil, renfermé dans une caisse de bois, est surmonté d'un entonnoir ou cheminée communiquant avec une chambre placée immédiatement sous le toit du bâtiment, et destinée à recevoir toutes les particules les plus fines qui s'échappent pendant l'opération. Les parties grenues sont broyées et grillées de nouveau avec 2 p. 100 de sel ; les parties les plus fines tombent dans une trémie placée sur un tamis mobile à l'étage supérieur.

Le minerai grillé tombant sur la partie la plus élevée du tamis, les particules les plus fines le traversent ; les plus grenues roulent en bas, et quelques-unes, les moyennes, passent par les ouvertures les plus larges du tamis ; ainsi l'on obtient des matières de trois dimensions. La partie la plus grenue est traitée de la même manière que celle du crible antérieur. Les parties les plus fines sont descendues à travers des tuyaux de bois à l'étage inférieur, et moulues dans des moulins à meules de granit, semblables à ceux en usage pour le blé.

Le minerai qui passe à travers chaque partie du tamis est broyé séparément.

Le minerai moulu est passé à travers un sas très-fin ; il se blute, et est disposé pour l'amalgamation.

Les usines de Freyberg possèdent deux cribles pour le grenu, deux plus fins, et quatorze paires de meules.

Amalgamation. Le minerai, une fois préparé, est transporté dans la troisième division du bâtiment principal où a lieu l'amalgamation : il est déposé dans une pièce contenant vingt caisses de bois renfermant autant de charges qu'il en faut pour opérer l'amalgamation dans les tonnes situées dans la pièce inférieure. La quantité de minerai contenue dans chaque caisse est de 500 kilogrammes, qui, avec

250 kilogrammes de mercure, 150 kilogrammes d'eau et quelques kilogrammes de fer, constitue la charge d'un tonneau. Chaque tonneau est cerclé en fer, et a un trou de bonde de 13 centimètres de diamètre. Un fouloir de bois ayant une ouverture au centre s'adapte à la bonde, et est arrêté à l'intérieur par une bande de fer et une vis. A l'un des bouts du tonneau est une plaque de fer dentelée qui communique le mouvement au tonneau : chaque baril peut être détaché à volonté ; vingt tonneaux disposés sur quatre rangs sont mis tous en mouvement au moyen d'une roue. Tout le système, ou chaque tonneau en particulier, peut être arrêté à volonté.

On introduit dans chaque tonne :

1° 500 kilogrammes de farine minérale ;

2° 150 kilogrammes d'eau ;

3° 30 à 60 kilogrammes de biscaïens, ou morceaux de fer forgé ;

4° 250 kilogrammes de mercure.

La charge étant effectuée, les trous de bonde et de tuyau de conduite sont refermés ; on imprime alors aux roues un mouvement de rotation avec une vitesse de 20 à 22 tours par minute : une vitesse plus grande nuit au succès de l'opération, en lançant le mercure hors de la masse contre les douves. C'est alors que commence l'amalgamation, qui continue sans interruption pendant vingt heures, en imprimant la même vitesse aux roues.

On ne doit pas cesser pendant ce temps de surveiller les bondes, pour les resserrer quand elles viennent à fuir.

Peu à peu la température des mélanges s'élève de 16 à 25° et même plus, surtout quand celle de l'atmosphère augmente, et que la masse renferme une plus grande quantité de sels de fer. D'un autre côté, plus la température de la masse est basse, moins la perte du mercure est grande, mais aussi plus l'amalgamation devient lente et imparfaite ; c'est pour ce motif que les opérations réussissent mieux en été qu'en hiver : aussi, dans les grands froids, doit-on avoir la précaution de fermer les portes et les fenêtres de la salle d'amalgamation.

Des essais tentés à Freyberg sur l'emploi de la chaleur artificielle n'ont conduit à aucun résultat satisfaisant.

Quatre heures après l'introduction du mercure dans les tonnes, on ouvre celles-ci pour examiner la consistance de la masse : quand elle est trop épaisse, ce qui arrive lorsque l'eau n'était pas d'abord également répartie, on en ajoute une petite quantité. Si la masse était trop liquide, il y aurait de l'inconvénient à y ajouter de la

farine; car vu le peu de temps que celle-ci aurait à rester dans les tonnes, l'argent qu'elle renferme ne pourrait être amalgamé. Dans ce cas, il vaut mieux enlever une petite quantité d'eau. On pare du reste à cet inconvénient en laissant, au commencement de l'opération, la masse un peu plus épaisse qu'il ne faut. Cette liquéfaction de la masse a lieu principalement en hiver, quand on emploie de l'eau très-froide, qui s'échauffe peu à peu par le mouvement de rotation imprimé aux tonnes; on peut l'éviter du reste en se servant d'eau tiède.

Quatre heures après, on renouvelle encore le même examen; on ajoute de l'eau s'il le faut, mais jamais de farine, par la raison donnée plus haut.

Douze à quatorze heures après l'adjonction du mercure, l'amalgamation a atteint ordinairement son terme; on devrait donc arrêter l'opération pour éviter qu'il ne se forme d'autre amalgame, et en particulier de l'amalgame de plomb, et que l'amalgame d'argent formé ne se disperse dans le minerai; néanmoins on continue à faire fonctionner les tonnes pendant vingt heures, temps qui est suffisant ordinairement pour que l'opération soit achevée. S'il arrive alors que les résidus soient trop riches, on les traite de nouveau. La théorie de l'amalgamation freybérienne est la même que celle de l'amalgamation au patio, si ce n'est que le fer décompose en grande partie le chlorure d'argent et les autres chlorures métalliques, et que le mercure n'est là que pour recueillir l'argent. Le fer et le mercure constituent encore un couple voltaïque, de même que lorsqu'on fait usage, en Amérique, de l'amalgame de plomb ou de cuivre.

On enlève l'amalgame formé, afin d'éviter la dispersion d'une partie, et on continue l'opération en ajoutant du mercure.

Pour séparer l'amalgame du minerai, on ajoute assez d'eau pour délayer la masse de manière à ce que les particules du mercure et celles de l'amalgame puissent se précipiter et se réunir; à cet effet, on arrête la tonne, on l'ouvre, on en retire une prise d'essai, et l'on y fait entrer la quantité d'eau nécessaire pour la remplir entièrement; elle n'était remplie avant qu'aux $\frac{2}{3}$. On remet la bonde, et l'on fait tourner la tonne d'un mouvement lent de huit à neuf tours par minute. Deux heures après, temps jugé nécessaire pour que la précipitation et la réunion aient lieu, on vide les tonnes.

La prise d'essai est mise dans une jatte de terre; on y verse de l'eau, et l'on remue le tout avec la main. On décante ensuite l'eau

trouble dans une autre jatte, puis on laisse déposer les résidus. Enfin on les sèche, et on les essaye pour argent. Si, dans le lavage, le mercure précipité se trouve dans un état divisé et de couleur noir-grisâtre, on ajoute un peu plus de fer dans les tonnes pour les amalgamations suivantes : s'il se montre une écume blanche, on ralentit le mouvement rotatoire.

Décharge des tonnes. La décharge des tonnes se divise en deux parties :

1° Décharge de l'amalgame;

2° Décharge des résidus.

Chaque tonne étant désengrénée et la bonde tournée vers le bas, on ouvre le petit trou de bonde pratiqué dans la plus grande, et l'on procède à la décharge de l'amalgame, qui, en raison de sa densité, se présente d'abord. On fixe à cet effet dans le petit trou, au moyen d'une bride, un robinet en bois, muni à son extrémité d'une croix de fer, afin qu'il ne se courbe pas. A son extrémité se trouve un tuyau en cuir fermé à vis. Ce tuyau supplémentaire est fixé dans un tuyau en forme d'entonnoir qui communique avec le canal de mercure.

On ouvre le robinet du tuyau de cuir, afin de faire écouler le mercure, qui se rend au moyen d'un tuyau incliné dans la chambre d'amalgamation.

Dès l'instant que l'on voit que les résidus se présentent, on ferme le robinet et l'on tourne la tonne de manière à placer la bonde sur le côté, afin que pendant l'écoulement des résidus les biscaïens ne sortent pas.

On enlève alors la bride et la grande bonde, et on fait écouler les résidus dans les canaux, placés au-dessous des tonnes. Chacun de ces canaux a une forte pente et conduit les résidus vers un tuyau qui pénètre dans une cuve de lavage située au-dessous. Ce tuyau est grillé à son embouchure, pour y retenir les biscaïens. Ce canal est nettoyé avec soin, et on recueille le mercure qui s'y est déposé.

Lorsque le mercure est arrivé dans la chambre destinée à le recevoir, on le met dans des sacs ou bourses en treillis, qui contiennent à Freyberg l'amalgame de cinq tonnes. Ces sacs sont suspendus à un montant en bois au-dessus d'auges en fer. Quand le sac est presque plein, le poids du mercure suffit pour le faire filtrer à travers le treillis; mais à la fin, où le poids est diminué et où les pores sont en partie bouchés par l'amalgame, le passage du mer-

cure et la pression ne s'opèrent que difficilement. Alors on presse avec la main ou avec un instrument destiné à cet usage ; néanmoins la séparation du mercure n'est jamais complète. On ne peut éviter qu'il ne passe un peu d'amalgame par les pores du sac, de sorte que le mercure retient toujours un peu d'argent; sa teneur dépasse rarement une once par quintal, ou 0,0006; quelquefois elle est à peine de demi-once. Le mercure servant à d'autres opérations, il n'en résulte aucune perte.

L'amalgame qui se trouve dans le sac retient encore un grand excès de mercure, mais plus dans la partie inférieure que dans la partie supérieure, où l'amalgame est moins liquide.

L'amalgame le plus solide de Freyberg a la composition suivante :

Mercure.................	84 à 85 p. 100.
Argent..................	10 à 12
Cuivre, antimoine, plomb...	4 à 6

Voici, du reste, l'analyse de l'amalgame de Freyberg par M. Karsten :

82,2	de mercure.
11,0	d'argent.
3,5	de mercure.
0,7	d'antimoine.
0,2	de zinc.
0,1	de plomb.
Quelques traces	de soufre.
97,7	

En Amérique, où les sacs restent suspendus pendant vingt-quatre heures, et où l'on frappe souvent l'amalgame avec des pierres, on obtient un amalgame plus saturé, et par conséquent plus sec.

Le mercure filtré renferme souvent des traces d'amalgame de plomb, lequel amalgame s'attache aux parois des auges en fer, en entraînant une quantité assez notable d'amalgame d'argent, comme le prouvent les analyses. On procède ensuite à la distillation de l'amalgame.

Séparation du mercure et de l'argent. L'amalgame est déposé sur des plateaux ronds et en fonte, munis au milieu d'une bobèche ayant la forme d'un cône creux tronqué, et entourés d'un rebord de 7cent.,5 à 8 centimètres de hauteur. Le premier de ces plateaux

repose au moyen de sa douille sur une tige en fer forgé et pointue qui est fixée de même sur un trépied; cette tige carrée se termine par un fuseau rond dans les douilles des plateaux, et, pour que le plateau soit solidement assis, on soude, là où la tige devient fuseau, une rondelle qui supporte une platine ronde en fer sur laquelle repose le plateau inférieur. La seconde assiette repose au moyen de sa douille sur la douille de la première ; ainsi de suite pour les autres plateaux. Cinq plateaux pouvant contenir de 150 à 200 kilogrammes d'amalgame se trouvent ainsi échelonnés. Le trépied de fer qui supporte le tout est placé dans un tonneau en fonte, et celui-ci dans une caisse en bois remplie d'eau, laquelle repose sur des rouleaux qui permettent de la déplacer à volonté; cette caisse est alimentée d'eau fraîche par un réservoir; le trop-plein s'écoule par un tuyau qui conduit les eaux dans un réservoir inférieur. Le coffre en bois ayant plus de hauteur que le tonneau en fonte, il en résulte que, lorsque le premier est rempli, le second l'est par la même raison. Le tout est environné de maçonnerie dans laquelle se trouve pour chaque appareil un petit réservoir ouvert par devant d'environ 8 centimètres de diamètre, et fermé au moyen d'une porte circulaire garnie d'argile.

Lorsque l'on commence la distillation, on enduit les plateaux d'argile humide, afin d'empêcher l'argent de s'y attacher, et on les charge avec l'amalgame de la manière indiquée précédemment; puis, lorsqu'ils sont chargés, on descend une cloche en fonte plongeant dans le tonneau en fonte rempli d'eau, et reposant sur le trépied. La cloche ne remplit pas entièrement le réservoir, et il reste autour d'elle et du mur un espace d'environ 8 centimètres, destiné à recevoir le combustible. Pour empêcher celui-ci de tomber dans le bassin, et la chaleur de se répandre au loin, on ferme l'espace à $0^m,45$ ou $0^m,50$ au-dessus du trépied et environ 11 centimètres au-dessous du plateau inférieur, entre la cloche et le mur, au moyen d'une rondelle en tôle composée de plusieurs morceaux faciles à placer et à enlever, reposant sur une saillie pratiquée dans la maçonnerie,

Ces dispositions faites, on ferme la porte de devant du fourneau, et on fait descendre du haut du charbon ou de la tourbe jusqu'à ce que le foyer soit rempli et la coupole de la cloche couverte. On allume le combustible au moyen de quelques charbons ardents; et à l'aide d'une ventilation le feu s'étend successivement vers le bas, pendant que l'on concentre la chaleur par un couvercle troué, en tôle, bouchant le réservoir ou puits et facile à gouverner. On laisse

le combustible se consumer jusqu'à environ 16 centimètres de hauteur de la rondelle en tôle, et on entretient le feu à cette hauteur pendant quelques heures ; on l'alimente ensuite de plus en plus, de manière à ce que le réservoir ou puits soit de nouveau rempli de combustible au bout de huit heures, à partir de la mise en feu. Après cette dernière chauffe qui est forte, la distillation est terminée.

Le feu étant éteint et l'appareil refroidi, on le démonte et on recueille l'argent restant sur les plateaux. La caisse remplie d'eau est déplacée à l'aide de ses rouleaux, et l'on retire avec précaution l'eau du tonneau en fonte qui contient le mercure distillé ; on enlève ensuite avec une éponge toutes les particules de mercure éparses, que l'on lave dans les eaux du tonneau, quand elles sont reposées : le mercure, qui est très-divisé, s'y trouve sous la forme d'écume blanche, que l'on recueille et que l'on distille séparément. On a, par ce moyen, un résidu métallique que l'on ajoute aux résidus à refondre ; le mercure recueilli est pesé et réuni à la masse du mercure d'amalgamation.

On conçoit que, pendant la distillation, le mercure ne pouvant s'échapper par le dôme de la cloche, sa vapeur redescend et se condense dans l'eau.

On doit apporter la plus grande attention pendant la distillation à la température et à l'affluence de l'eau. La température de l'eau dans le coffre ne doit être ni trop élevée ni trop basse, mais seulement supportable à la main ; quand la température est trop élevée, le mercure ne se condense que difficilement et il se disperse. L'affluence de l'eau froide est-elle trop forte, il s'ensuit de petites explosions et un fêlement de la cloche.

Il est de la plus haute importance de bien gouverner le feu ; l'expérience seule doit guider, car il n'existe aucun signe extérieur pour annoncer la fin de l'opération.

Si la chaleur n'est pas assez forte, il reste du mercure dans le métal retiré, mercure perdu dans la fonte. L'action d'une chaleur trop forte cause souvent plus de préjudice ; car non-seulement on doit craindre à chaque instant un fêlement de la cloche, mais encore que le mercure n'entraîne de l'argent. Dans le cas où la chaleur est tellement considérable que le métal sur les plateaux puisse entrer en fusion, le départ du mercure est toujours incomplet, et il en reste toujours une certaine quantité dans le métal.

Affinage de l'argent. Indiquons comment on traite le produit de

la distillation, qui a quelque ressemblance avec le produit électro-chimique obtenu dans le traitement des minerais d'argent.

Ce produit se présente sous une forme concrétionnée irrégulière dont toutes les parties n'ont pas la même teneur. Les parties superficielles sont les plus riches en argent. Quand le métal de distillation renferme de l'argent presque pur, il suffit d'un simple affinage pour le rendre propre à la fabrication de la monnaie. Quand l'argent est mélangé, il faut avoir recours à l'affinage au moyen du plomb d'œuvre : ce qui n'a lieu néanmoins que lorsque l'on a du plomb d'œuvre à affiner. Quoique ce procédé soit simple et peu coûteux, néanmoins il n'est pas sans inconvénient; en effet, lorsque le métal de distillation est très-impur et que l'on en ajoute une grande quantité à l'affinage, cette opération ne se fait que difficilement. On est alors obligé d'augmenter le feu; il se produit de l'argent et du plomb, et les litharges sont de médiocres qualité.

Il existe une autre méthode d'affinage, l'extraction, d'origine anglaise, et qui a été introduite à Freyberg par M. Lampadius. Elle consiste à exposer à la température rouge pendant cinq heures sous l'influence de l'air le métal en fragments, afin de chasser les dernières parties de mercure et d'oxyder les métaux étrangers, tels que le cuivre, le plomb, le zinc, l'antimoine, etc., afin d'avoir l'argent pur. Après cette préparation, le métal est placé dans une bassine en plomb pour y être mis en digestion pendant douze ou quinze heures, avec de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau, à une température de 60 à 70° cent. Pour 0k,233 de métal on emploie 0k,14 d'acide sulfurique et 0k,42 d'eau. Cette digestion a pour but d'enlever les métaux oxydés.

La dissolution étant enlevée, l'argent est lavé avec de l'eau chaude, concassé de nouveau, et soumis à un second et semblable traitement; mais cette fois la digestion dure de seize à dix-neuf heures, et l'on emploie par 0k,233 d'argent, 0k,058 d'acide sulfurique et 0k,232 d'eau. On procède à un troisième traitement semblable ; l'exposition au feu dure sept heures, la disgestion douze heures, et on emploie 0k,028 d'acide sulfurique et 0k,146 d'eau. L'argent est ensuite lavé avec soin, séché dans un four, à une température médiocre, puis fondu dans des creusets de Hesse ou de fer, en y ajoutant un peu de nitrate de potasse. La lessive ne renfermant aucune trace d'argent est évaporée pour obtenir le sulfate de cuivre; les eaux-mères sont évaporées lentement jusqu'à ce qu'il se forme un précipité de couleur verdâtre; l'acide est de nouveau employé

aux opérations de l'extraction, le précipité est dissous dans l'eau, puis la dissolution évaporée pour avoir le sulfate de fer qu'elle renferme. L'argent ainsi obtenu approche beaucoup par sa pureté de l'argent affiné; il n'est pas reçu néanmoins dans les monnaies sans quelque difficulté. La perte d'argent, dans cette opération, est insignifiante et ne provient que des manipulations.

Une difficulté se présente néanmoins, c'est de pouvoir enlever complétement la lessive de sulfate de cuivre adhérente à la surface de l'argent. Si l'on emploie dans la refonte des substances réductibles, il se forme du sulfure de cuivre qui est nuisible à la fabrication de la monnaie; c'est pour ce motif que l'on évite de se servir des creusets de plombagine. Il faut alors affiner sous la mouffle, ce qui annule les avantages pécuniaires que présente le procédé.

A Freyberg on affine aujourd'hui l'argent provenant de l'amalgamation en lui faisant subir trois refontes dans des creusets de plombagine: on appelle la première, refonte brute; la seconde, refonte à raffiner; la troisième, refonte d'affinage à fin. La refonte brute s'opère dans des creusets comme en Allemagne, sous la dénomination de creusets de 100 marcs. Les fourneaux à vent sont disposés à ne recevoir qu'un seul creuset. Ces creusets sont placés sur des espèces de fromages recouverts d'argile, et sont placés de manière à se trouver sur la même ligne que l'embouchure du fourneau; la distance entre les parois du fourneau et le creuset, ne doit pas excéder 8 centimètres. Le fromage ou support est en fer, et repose sur un gril en fer forgé, également enduit d'argile, et qui peut être démonté par parties; dans le cendrier se trouve une espèce de cassolette destinée à recevoir l'argent en cas de rupture du creuset; au-dessus du fourneau à vent est placé un condensateur à compartiment pour recevoir les matières volatilisées.

Lorsque l'on procède à la fonte, on remplit le creuset jusqu'au bord avec le métal d'amalgamation, on le recouvre d'un couvercle en tôle, et on entoure de charbons froids le creuset, autour et dessus; on met le feu à l'aide de quelques charbons allumés placés au-dessus. Une heure et demie ou deux heures après, les morceaux d'argent se sont tassés, et l'on complète la charge qui consiste en 100 kilogrammes. On augmente ensuite le feu successivement jusqu'à ce que le métal commence à s'agiter; il se forme alors, à la surface, une scorie composée des métaux étrangers, de quelques grenailles d'argent et de charbon. Pendant qu'on enlève cette scorie avec une cuiller de fer trouée, la plus grande partie de l'argent qui est en fusion tombe

au fond du creuset; quand le bain de fusion est formé et que la surface du bain est brillante et miroitée, on le recouvre de charbon en poussière tamisée; on replace le couvercle jusqu'à ce que la poussière soit en feu : on brasse alors le métal à l'aide d'un crochet en fer recourbé et enduit d'argile, afin de rendre le bain homogène, de détacher les particules de scories des parois du creuset et de les amener à la surface où elles s'enveloppent de poussière de charbon, ce qui permet de les enlever avec facilité. On replace le couvercle, et on chauffe pendant cinq heures, pour donner le plus de fluidité possible au métal; on enlève le couvercle ainsi que les scories et la poussière de charbon, pour remettre une couche, d'un doigt d'épaisseur, de poussière nouvelle de charbon. L'argent qui est en ébullition repousse aussitôt cette poussière qui contient quelques scories que l'on enlève, on met une troisième couche de poussière de charbon qu'on laisse brûler jusqu'à ce que le couvercle commence à devenir visible. On fait alors une prise d'essai. L'ouvrier, pour ne pas être exposé trop à la chaleur, pousse le charbon vers le fond et le recouvre de petits charbons humides. Aussitôt l'essai pris, et après avoir bien agité le métal avec une cuiller rougie presque au blanc, on le granule; à cet effet on enlève un peu de poussière de charbon avec l'essai, et on en met aussi dans le vase à granuler, afin d'obtenir des grenailles plus pures. Celles-ci ayant été lavées et séchées avec soin, sont fondues avec 16 fois leur poids de plomb pour constater le titre en argent fin. Immédiatement après l'essai, on enlève le creuset, et l'on verse le métal dans des vases de plombagine remplis de poussière de charbon. On agite ainsi pour obtenir un refroidissement égal et éviter des soufflures qui se rempliraient d'eau quand on l'y plongerait et donneraient par là un poids inexact.

Le déchet dans la refonte brute à Freyberg va de 0,005 à 0,01; et consiste en scories enlevées et en partie volatilisées : on ne connaît pas au juste le déchet en argent. L'argent ainsi obtenu est appelé métal brut; il contient à Freyberg de 0,62 à 0,80 d'argent pur, et de 0,20 à 0,30 de cuivre; le reste consiste en traces de plomb, d'antimoine, de mercure, d'arsenic, de nickel, de fer, etc. Si le métal ne renfermait que de l'argent ou du cuivre, il pourrait être employé dans les monnaies, mais la présence des autres métaux le fait rejeter.

Le métal est soumis à la refonte à affiner pour enlever les métaux étrangers. Cette fonte diffère de l'autre, en ce que le métal en fusion

est plus exposé à l'action de l'air. On se sert de préférence de creusets pouvant contenir environ 50 kilogrammes de métal fondu.

On remplit d'abord à plus de moitié le creuset avec du métal brut; on le pose sur des petits charbons ardents dont on garnit aussi l'intérieur du creuset, afin d'éviter les gerçures qui pourraient survenir par abaissement inégal de température. Après avoir introduit de 12 à 20 kilogrammes dans le creuset, on recouvre celui-ci, puis on l'entoure de charbon : deux heures après, l'argent est fondu, et l'on ajoute une seconde partie de métal, préalablement chauffée au rouge : on recouvre, on laisse fondre, et on ajoute une nouvelle charge. On continue ainsi jusqu'à ce que le creuset soit rempli jusqu'à 6 centimètres du bord, espace jugé nécessaire pour la manœuvre de la cuiller et du crochet. Le creuset doit être constamment jusque-là entouré de charbons ardents, serrés, laissant le moins de vides possible afin d'éviter une rupture; on augmente ensuite fortement le feu : on enlève le couvercle, on remue la masse, on relève les scories et charbons non brûlés, on jette de la poudre de charbon, et l'on recouvre le creuset jusqu'à ce qu'il ait atteint la chaleur qu'il avait précédemment. On charge ensuite le fourneau de gros charbons ardents en quantité suffisante pour dépasser les bords; sur le devant on laisse une petite ouverture pour insuffler l'air, et on pose sur le haut de ce dôme de charbon le couvercle formant ainsi coupole.

Le métal commence alors à s'affiner, et rejette la poussière de charbon sur les parois du creuset; les impuretés montent sous la forme de petites bulles qui se dirigent également sur les parois du creuset et remplacent la poussière de charbon qui se change en acide carbonique, après avoir réduit une partie des oxydes rejetés et particulièrement celui de cuivre. La poussière de charbon, dans ce cas, a pour but d'attirer et d'envelopper les scories et de protéger l'argent; on couvre de nouveau le creuset jusqu'à ce qu'il ait atteint le degré de chaleur précédent, puis on enlève la poussière et les scories, et l'on continue d'opérer ainsi jusqu'à ce que le bain métallique soit clair et limpide; avant de retirer le creuset, on fait une petite prise d'essai de grenailles dont on prend 3 grammes que l'on dissout dans 56 grammes d'acide nitrique étendu d'eau.

Quand la surface du bain métallique se présente sous une belle couleur bleue, l'argent est propre à la monnaie. Un aspect trouble et impur dénote la présence du fer ou de l'antimoine; si l'on aperçoit des points jaunes flottants, c'est une preuve qu'il y a du sou-

fre; dans ces deux cas, on continue l'affinage. Quand le fourneau paraît engorgé, on termine l'opération dans un autre fourneau que l'on prépare à cet effet. On retire le métal de même qu'à la fonte brute.

La fonte d'affinage à fin a pour but, comme son nom l'indique, d'expulser les dernières impuretés. On l'opère dans des creusets à 25 kilogrammes et même au-dessous; on introduit 10 ou 12 lingots froids, et le reste chauffé successivement au rouge; quand la fusion est opérée et que le métal commence à s'agiter, on le brasse; on projette à plusieurs reprises de la poussière de charbon à sa surface, et on enlève ensuite les scories. Suit un chauffage d'une demi-heure, puis une prise d'essai en grenailles, et ensuite la sortie du métal au moyen des cuillers.

La coulée a lieu dans des lingotières de fonte frottées légèrement avec un peu de résine, et pouvant contenir de 12 à 15 kilogrammes. Quand le métal est devenu rouge sombre on renverse les lingotières, et l'on abat toutes les inégalités avec de gros marteaux, puis on achève le refroidissement en les arrosant avec de l'eau. Enfin, on pèse et on applique sur le métal une marque indiquant et son numéro et son poids.

La monnaie ne prend l'argent de Freyberg qu'autant qu'il n'est pas au-dessous de 0,16 d'alliage et pas au-dessus de 0,17; le métal allié est du cuivre. Si le métal est riche, on ajoute du métal des cuves de lavage; s'il est trop pauvre, on y met de l'argent raffiné. Ces additions se font pendant l'affinage, en ayant toujours l'attention de remuer fortement.

Les petits creusets neufs en plombagine sont employés en premier lieu à la refonte d'affinage à fin, et ensuite à la refonte à raffiner, où ils peuvent servir trois ou quatre fois. Les grands creusets à 25 kilogrammes sont employés cinq ou six fois aux refontes d'affinage à fin, et ensuite une fois ou deux tout au plus à la refonte brute.

L'emploi des creusets de fonte pour opérer les refontes demande les précautions suivantes :

Il faut les placer de manière à ce que tout accès en dessous soit interdit à l'air, et que cet accès n'ait lieu que par les côtés; on ne doit pas non plus exposer les parties inférieures au feu; sans cela, le creuset se fond et s'unit à l'argent. On doit ensuite les exposer à un feu lent jusqu'au rouge, et examiner avec soin, avant d'y introduire l'argent, s'il ne s'est pas produit de fissures pendant le chauffage. Pour empêcher l'argent de s'attacher au creuset, on en garnit

les parois avec un peu de poussière de charbon. Le déchet total qui résulte de ces divers affinages s'élève à environ à 0,015, et le déchet de l'argent raffiné à un peu plus de 0,01. Une partie de ce déchet est retrouvée, comme dans la refonte brute, dans les chambres de condensation et les cheminées. On regarde la perte en argent comme insignifiante. Voici le résultat de l'analyse que M. Lampadius a faite des matières volatilisées :

41,32	charbon.
29,20	cendres terreuses.
18,10	argent métallique.
2,45	acide arsénieux.
2,00	oxyde d'antimoine.
1,75	potasse.
1,70	mercure.
1,12	oxyde de plomb.
1,10	oxyde de cuivre.
Traces d'arsenic.	
98,74	

Les scories et autres impuretés enlevées sont composées de grenailles d'argent, d'écailles de fer, de scories argentifères. Après l'enlèvement des cendres et du charbon, on fait un mélange d'une partie de ces scories avec une partie et demie de sulfate de soude calciné et une partie de potasse. On introduit ce mélange dans un creuset de Hesse; on le recouvre avec du sel marin, on couvre le creuset, et on le place dans un fourneau à vent; on chauffe pendant quatre ou six heures, et on laisse refroidir. On trouve au fond du creuset un culot dont la composition est à peu près la même que celle du métal brut; au-dessus se trouve une scorie mince et pierreuse, composée de soufre, de cuivre, d'argent et d'un peu de fer; puis au-dessus de celle-ci, une scorie vitreuse mince contenant également un peu d'argent. Le culot métallique est réuni aux métaux destinés à l'affinage. La scorie pierreuse, qui contient de 0,12 à 0,30 de métaux, est grillée plusieurs fois avec de la poussière de charbon, et l'on fond avec 0,5 de potasse, en recouvrant le tout de sel marin, dans un creuset de Hesse, recouvert, chauffé dans un creuset à vent, pendant quatre ou six heures. On obtient ainsi du métal brut une nouvelle scorie pierreuse, et des scories contenant 0^k,014 à 0^k,042 d'argent, que l'on fait passer aux fonderies, tandis que la nouvelle scorie pierreuse est destinée à un nouveau grillage.

On doit aussi recueillir avec soin les raclures des creusets de Hesse et celles des creusets en plombagine, qui sont traitées d'après leur composition et leur teneur. La dernière opération de l'amalgamation freybérienne est le traitement des résidus, dont nous ne parlerons pas.

Amalgamation à Huelgoat.

Le minerai soumis à l'amalgamation, dans cette localité, est composé de quartz carrié, empâté de peroxyde de fer, contenant, dans un grand état de division, de l'argent natif, du chlorure et du sulfure d'argent, de la galène et quelques pyrites cuivreuses. Ce minerai est le véritable *pacos* des Américains. Pour opérer la chloruration, on ajoute à 2,400 kilogrammes de minerai 210 kilogrammes de magistral composé comme il suit :

	Kilogram.		
Sel marin..........	150,000	....	0,7143
Sulfate vert de fer...	35,950	....	0,1712
Alun	24,000	....	0,1143
Sulfate de cuivre.....	0,050	....	0,0002
	210,000	....	1,0000

Le sulfate de cuivre est en très-faible proportion; il ne s'y trouve que parce que la régie, voulant empêcher la fraude du sel marin accordé en franchise, exige qu'au préalable on y ajoute cette quantité. Ce magistral prend, au bout d'un certain temps, une couleur jaunâtre foncée, due à la formation de l'hydrate de peroxyde de fer; il exhale une odeur particulière, quand il est profondément altéré. On a remarqué, en outre, que le magistral nouveau n'agit pas aussi promptement et aussi complétement que le magistral ancien. Cette différence est facile à expliquer : l'argent et son sulfure ne peuvent être chlorurés que par un perchlorure, et, à Huelgoat, il l'est par un perchlorure de fer résultant de la réaction du persulfate de fer sur le sel marin, réaction qui ne peut s'opérer quand le fer est au minimum d'oxydation dans le sulfate.

L'exemple que nous venons de citer, comme du reste la théorie l'indiquait, prouve qu'il y a toujours un désavantage à employer un protosulfate de fer. Au surplus, M. Berthier, qui a examiné avec attention tout ce qui tient aux effets du magistral dans l'amalgamation à Huelgoat, a reconnu que lorsque l'on traite le vieux magistral par de l'eau bouillante, il s'en sépare 6 à 7 centièmes de

sous-sulfate de fer, couleur d'ocre, et la liqueur, outre le sel marin et l'alun, ne retient plus que 2 centièmes d'oxyde de fer en grande partie à l'état de peroxyde. M. Berthier, pour reconnaître l'action qu'exerce sur l'argent le vieux magistral, a favorisé cette action par la chaleur; il a fait bouillir 10 grammes de magistral avec 1 gramme d'argent dans une quantité d'eau suffisante pour que celle-ci fût presque saturée; après quoi, il a fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse; le dépôt jaune formé est devenu de plus en plus pâle, et, après avoir enlevé le sous-sel de fer par l'acide sulfurique, il a traité par l'ammoniaque afin d'enlever le chlorure d'argent formé. Mais, en saturant l'ammoniaque par l'acide nitrique, il s'est déposé une grande quantité de chlorure d'argent. Il a reconnu que les eaux renfermaient une forte proportion de protoxyde de fer provenant de ce que, dans la chloruration, le bichlorure de fer était passé à l'état de protochlorure. M. Berthier a vu enfin qu'à la température de l'ébullition l'intervention du sel marin n'est pas nécessaire pour la chloruration de l'argent, attendu que le persulfate de fer réagit sur l'argent et le change en sulfate, et redevient lui-même protosulfate.

Il est bien certain qu'en raison du mode d'action du persulfate de fer dans la chloruration, il y aurait avantage, dans les pays où les acides sont à bon marché, à substituer l'acide hydrochlorique au magistral, surtout quand le minerai est très-chargé de peroxyde de fer; il se formerait aussitôt du bichlorure de fer qui, avec le temps, chlorurerait l'argent, sans l'intermédiaire du sel marin. Mais, s'il en était ainsi, il faudrait toujours employer ensuite le sel marin, afin que le mercure ou le fer pussent décomposer le chlorure d'argent. Nous ajouterons qu'à défaut de sel marin, on peut employer le chlorure de calcium en dissolution concentrée.

Si l'on employait l'acide hydrochlorique pour chlorurer, on aurait alors dans le minerai une grande quantité de perchlorure de fer, dont il faudrait se débarrasser; sans quoi il y aurait perte de mercure : pour le chasser, on n'aurait qu'à ajouter à la masse du carbonate de chaux, qui, en réagissant sur le perchlorure de fer, le décomposerait, et donnerait naissance à du chlorure de calcium, qui remplirait les mêmes fonctions que le sel marin.

Amalgamation à chaud, dite au cazo.

Le traitement au cazo, d'abord employé au Pérou, a été adopté ensuite dans quelques localités du Mexique. Il ne s'applique qu'aux

minerais qui renferment l'argent à l'état métallique ou à l'état de chlorure.

Le cazo se compose d'une tinette en bois à fond de cuivre, ayant la forme d'une calotte sphérique d'environ 0m,50 de diamètre, et dont le bord extérieur est assujetti sur la tinette avec des clous rivets également en cuivre. Cette tinette est placée sur un fourneau, comme le représente la figure 143, et on y introduit de 70 à 75 kilogrammes de minerai réduit au moulin en poussière très-fine, avec du sel marin et une quantité d'eau suffisante pour en faire une pâte liquide. On ajoute ensuite six ou sept fois autant de mercure qu'il y a d'argent dans le minerai. L'ouvrier chargé de l'opération entretient dans le fourneau un feu doux, et remue de temps en temps avec un bâton, et mieux encore avec un moulinet adapté au cazo, ainsi que nous l'avons fait et comme cela est représenté fig. 144; d'après cette dernière disposition, un râteau en bois peut s'élever ou s'abaisser à volonté, et, étant mis en mouvement par une manivelle, mélange la masse contenue dans l'appareil. Cette

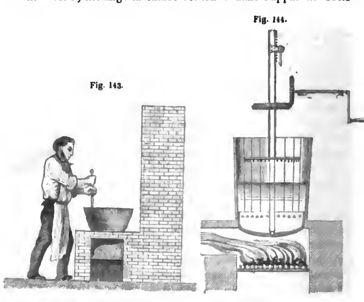


Fig. 143. Fig. 144.

opération, qui dure d'une heure et demie à deux heures, est terminée quand le mercure est changé en amalgame présentant de la consistance. On enlève alors la matière, et on recommence une autre

opération. On réunit ensemble les matières provenant de plusieurs cazo, pour retirer l'amalgame par le lavage, après quoi on distille le mercure pour avoir l'argent.

Le principal avantage de cette méthode est la promptitude avec laquelle on enlève l'argent. La perte en mercure s'élève quelquefois jusqu'à un poids égal à celui de l'argent retiré.

Dans le cazo fonctionne un couple voltaïque, cuivre et mercure, qui intervient dans la décomposition du chlorure d'argent. Le traitement au cazo se rattache en outre au traitement électro-chimique, comme on le verra plus loin.

Quelques détails sur la gouverne de l'opération ne seront pas inutiles ici : en maintenant l'eau constamment à la température de l'ébullition, elle s'évapore peu à peu, et on la remplace avec de l'eau chaude qui coule continuellement dans un canal disposé à cet effet, et avec une vitesse proportionnée à l'évaporation.

On retire de temps en temps avec une longue cuiller une prise d'essai du fond du vase, pour connaître l'état de l'amalgamation, et savoir s'il est nécessaire ou non d'ajouter du mercure ou de retirer une partie de l'amalgame déjà formé. Pour reconnaître si le minerai a rendu tout son argent, on fait un essai par la voie sèche.

Quand les minerais renferment du sulfure d'argent ou des sulfates multiples, il est indispensable de chlorurer par la voie sèche, en suivant la marche que nous avons indiquée. Le grillage doit être poussé assez loin pour décomposer ou volatiliser la plus grande partie des sels de fer et de cuivre, sans quoi la perte du mercure serait plus considérable. Pour s'assurer qu'il en est ainsi, on fait bouillir avec de l'eau une prise d'essai du minerai, pour voir si l'eau dissout un sel de fer ou de cuivre ; si l'on ne peut se défaire de ces sels, on les décompose avec un alcali ou des cendres.

Le cazo peut s'appliquer également, comme l'un de nous l'a fait, dans des opérations en grand, au traitement de la galène qui a été sulfatée par la méthode que nous avons décrite, page 297, pour en retirer l'argent. Le cazo, dans ce cas, peut être considéré comme une annexe du traitement électro-chimique. Nous parlerons plus loin de cette application.

En Amérique, pour diminuer la perte du mercure, on a employé pendant longtemps deux parties de mercure par une d'argent ; mais cette proportion est évidemment trop faible. L'opération n'est satisfaisante qu'autant que le mercure ne dépasse pas de beaucoup

quatre fois le poids de l'argent; l'amalgame est alors assez sec pour enlever l'argent au cuivre avec lequel il s'est amalgamé. Les cazéadores américains, très-expérimentés dans les opérations d'amalgamation, savent très-bien que, lorsque tout le mercure est transformé en une poussière nommée *polveo*, qui a de la ressemblance, sous le rapport de la couleur et du grain, avec le plomb granulé très-fin, ils savent, disons-nous, que cet amalgame leur donne, après l'évaporation, une quantité d'argent qui est moitié du poids du mercure employé. M. Duport, qui a étudié à fond la question, pense que l'amalgame des cazéadores se rapproche de la formule Hg^2,Ag, tandis que celui qu'il a obtenu dans ses opérations a pour composition Hg^4,Ag.

Il existe donc un rapport tel entre l'affinité du mercure pour le cuivre et l'argent, que le mercure ne commence à s'unir au cuivre que lorsque la proportion de mercure excède celle de 4 équivalents de mercure pour 1 d'argent : il ne faut ajouter, bien entendu, les 4 équivalents de mercure qu'autant que l'argent est à l'état métallique; sans quoi il faudrait régler la quantité de mercure en diverses fois.

Le mercure, s'il était en excès, s'attacherait au cuivre et serait en partie perdu pour l'amalgamation; cependant un léger excès est sans inconvénient grave au commencement de l'opération, attendu que l'argent qui se réduit enlève au cuivre le mercure qui adhère à ce métal. Il faut agir avec précaution vers la fin de l'opération, attendu que l'amalgame n'a plus assez de force pour nettoyer la surface du cuivre qui reste combinée avec le mercure. Dans tous les cas, le mercure doit être versé dans le cazo par petites doses.

Quant à la quantité de sel à mettre dans le cazo, elle est limitée par cette considération, que l'eau salée qui a servi à délayer le minerai doit marquer de 15 à 20° à l'aréomètre. Si elle marquait 25°, il en résulterait un encroûtement qui adhérerait au cuivre, et forcerait d'interrompre l'opération pour l'enlever et le broyer. Lors même que l'on ne met dans le cazo que cette proportion de sel, il ne faut ajouter le sel que lorsque le bain est chaud, sans quoi il y aurait aussi encroûtement.

Les eaux des opérations précédentes, renfermant peu de sels métalliques, peuvent être employées ultérieurement.

Lorsque ce grillage est bien fait, la teneur du résidu varie suivant la richesse du minerai; ainsi, pour un minerai ayant une richesse de :

0,001 à 0,0020	la perte est de	0,15
0,0016 à 0,005	id.	0,10
0,005	id.	0,5

Quant à la perte du mercure, elle augmente peu avec la richesse du minerai, quoiqu'il faille employer plus de mercure ; pour un minerai de 0,0015, elle est à peu près de 0,001 de son poids.

L'amalgame qui contient 0,2 d'argent est fort sec; pour le réunir on ajoute à la masse, dans la tonne où s'opère le lavage, un poids de mercure égal à celui qui a été mis dans le cazo. On retire ensuite l'excédant de mercure par la pression, de sorte que l'on n'a plus à soumettre à la distillation qu'un amalgame ayant pour composition Hg^4Ag.

Les faits que nous venons d'exposer, et les conséquences qui s'en déduisent, résultent de quarante expériences faites sur 75 et 100 kilogrammes de minerai à la fois. M. Duport, dans des expériences bien dirigées avec des minerais grillés et en farines assez fines pour être comparées aux meilleurs moutures du Mexique, Guanaxuato excepté, a toujours trouvé un manque de mercure égal au moins au poids de l'argent retiré. C'est ce qui l'a conduit à faire les expériences suivantes :

1° En faisant bouillir du mercure dans une dissolution saturée de chlorure de sodium, il ne change pas d'aspect et ne perd pas de son poids.

2° Si l'on ajoute à la dissolution du sulfate de cuivre, le mercure est attaqué instantanément à sa surface et prend un aspect plombé. La dissolution ayant été décantée, si l'on y plonge une lame de cuivre bien décapée, celle-ci se recouvre de mercure. Dans la réaction du bichlorure de cuivre, il y a donc eu formation de bichlorure de mercure.

La masse de mercure attaquée, maintenue dans l'eau bouillante, ne recouvre qu'en partie sa couleur primitive, tandis que dans l'eau salée elle recouvre son état métallique. L'eau salée donne alors la réaction propre au mercure. Le mercure, en présence du sel marin, est donc attaqué par le bichlorure de cuivre; une partie passe à l'état de bichlorure soluble, et l'autre à l'état de protochlorure insoluble. En faisant bouillir, une partie passe à l'état de mercure métallique, et l'autre partie à l'état de bichlorure.

On doit remarquer que le bichlorure de mercure est réduit par le cuivre métallique, qui devient lui-même bichlorure de cuivre. On

voit par là que, dans le cazo, on est renfermé dans un cercle vicieux, attendu qu'en cherchant à réduire en totalité les chlorures de mercure avec le cuivre, ce métal en les réduisant passe lui-même à l'état de bichlorure qui convertit le mercure métallique en chlorure. Il est probable qu'en prolongeant l'opération, la masse de bichlorure augmentant, il y aurait une quantité toujours croissante de mercure à l'état de chlorure.

On conçoit très-bien, d'après cela, comme le dit Sonneschmidt, que le cazo ne donne que peu de perte de mercure quand on opère avec de l'argent chloruré, tandis qu'elle est beaucoup plus considérable lorsque la chloruration est faite au moyen de l'eau salée et du sulfate de cuivre. Il y a encore un autre inconvénient auquel il serait important de remédier : c'est l'adhérence d'une partie de l'amalgame d'argent formé sur la surface du fond de cuivre, adhérence qui a également lieu sur les fonds du cazo, qui sont nettoyés le mieux possible à la fin de chaque opération. Cette couche d'amalgame, en recouvrant presque complétement la surface du cuivre, doit finir par rendre nulle la réduction du chlorure d'argent, de même qu'une lame de fer placée dans une dissolution de sel de cuivre ne précipite plus ce métal aussitôt qu'elle en est recouverte.

M. Duport pense que l'on peut améliorer une partie de l'opération en employant des lames de cuivre au lieu d'un fond en cuivre; dès lors, il sera facile de pouvoir les sortir même pendant le travail, et, en les plaçant dans un appareil à volatiliser, on aura le mercure ainsi que l'argent qu'il pouvait contenir. Ce dernier sera mêlé d'oxyde de cuivre dont il sera aisé de le séparer en dissolvant le tout dans un acide.

L'opération marche plus rapidement quand on met dans le minerai des lames de cuivre qui agissent pour opérer la réduction des chlorures d'argent et de mercure. C'est particulièrement dans le cazo en fonte que les lames de cuivre, quand elles sont en contact avec la fonte, produisent de bons effets; il y a, dans ce cas, couple voltaïque qui agit plus énergiquement que si le cuivre était seul.

Le minerai de Santa Rosa, à gangue calcaire, a rendu son argent en moitié moins de temps, en opérant dans un cazo en fonte avec lames de cuivre, qu'en se servant seulement du cazo ordinaire. Dans le traitement en grand, on pourrait opérer dans des cuves en bois, en chauffant à la vapeur et remuant avec des palettes de fer et de cuivre en contact immédiat, et fixées à un axe vertical, auquel on imprimerait un mouvement de rotation.

L'observation suivante n'est pas sans intérêt pour la question : le protochlorure de mercure soluble dans l'eau salée bouillante n'est pas réduit par le cuivre, mais bien par le fer; ce qui est un motif de plus pour faire usage du cazo de fonte.

M. Duport, qui s'est occupé avec succès du traitement des minerais d'argent au cazo, est parvenu à le rendre applicable à toute espèce de minerai, pourvu que l'on ait à sa disposition des minerais pyriteux ou des sulfates de fer et de cuivre, ce dernier toutefois en faible proportion.

En grillant comme à Freyberg, même à une température plus élevée, de manière à décomposer la plus grande partie des sulfates et des chlorures, sauf ceux d'argent, et en poussant l'opération jusqu'à ce que l'eau dans laquelle on fait bouillir un peu de minerai ne donne plus par les réactifs des traces de fer ou de sels de deutoxyde de cuivre (le protochlorure de cuivre n'étant pas nuisible), on peut opérer au cazo sans que la perte de mercure arrive à $0^k,0305$ par 49^k de minerai, au titre de 0,001 à 0,003, c'est-à-dire, en moyenne, au tiers de la quantité d'argent retirée.

Cette perte varie peu par l'augmentation de richesse, et paraît à peu près mécanique, lorsque toutes les conditions du grillage sont remplies, lesquelles sont particulièrement relatives à la disparition des sel métalliques. Les sels de fer sont promptement décomposés en oxyde; pour le cuivre, cela devient déjà difficile, et quand le minerai contient de la blende, les réactifs indiquent de fortes quantités de zinc, longtemps après que les deux autres métaux ont disparu. Or, comme le chlorure de zinc en présence du sel marin exerce, à la température de l'eau bouillante, une action sur le mercure, sa présence devient nuisible.

D'un autre côté, il arrive que, lorsque la liqueur du cazo est fortement acide, le mercure se chlorure aussitôt, et cette circonstance paralyse même presque entièrement l'amalgamation; on emploie alors pour décomposer les sels acides, soit des cendres, soit du tequezquite (carbonate de soude naturel), cette dernière substance de préférence, attendu qu'en décomposant les chlorures métalliques, elle reproduit du sel marin. Par cette addition d'un alcali, on ramène la dissolution à un état presque neutre, et la perte du mercure est évitée, quelle que soit l'imperfection du grillage.

L'autre inconvénient qui est l'amalgamation du cuivre, s'évite facilement lorsque, à l'exemple des cazéadores américains, on ne

met jamais plus de deux parties de mercure en poids pour une d'argent; mais l'extraction de ce dernier métal est beaucoup plus longue, et si peu complète que cette proportion ne semble applicable que pour les minerais qui, ainsi que cela se pratique à Catorce, sont travaillés au patio au sortir du cazo. En expérimentant sur une grande échelle, on a trouvé que toutes les fois que le mercure n'excède que très-peu quatre fois le poids de l'argent, l'amalgame est assez sec pour absorber tout le mercure sans le laisser se combiner avec le cuivre.

Nous rappellerons que les cazéadores, lorsqu'ils ont réduit tout le mercure qu'ils ont versé à l'état de poussière grisâtre appelée *polvco*, savent très-bien que cette espèce d'amalgame après l'évaporation leur donne sensiblement en argent la moitié du poids du mercure employé, et que M. Duport est disposé à croire que ce ne sont point de simples mélanges, mais des proportions équivalentes fixes; ainsi, en examinant les poids de l'argent et du mercure, il a trouvé que l'amalgame des cazéadores se rapproche beaucoup de l'amalgame argental Hg^2, Ag, tandis que celui qu'il a cru pouvoir employer sans inconvénient se rapproche aussi beaucoup, si on a égard aux pertes de l'opération, de la formule Hg^4Ag; le mercure ne paraît s'unir avec le cuivre qu'autant que la quantité de mercure excède celle de 4 équivalents de ce dernier pour 1 équivalent d'argent. Nous pensons que, cet effet étant dû au rapport existant entre l'affinité du mercure pour le cuivre et celle du même métal pour l'argent, ce rapport doit être pris en grande considération dans le traitement du minerais d'argent par l'amalgamation.

Il est peut-être superflu de dire que l'application de cette règle de 4 parties de mercure pour 1 d'argent ne doit se faire qu'en considérant l'argent métallique déjà réduit au moment où l'on verse le mercure; car, si on mettait dès le commencement toute la quantité de mercure calculée sur l'essai du minerai, il en résulterait une couche d'amalgame sur toute la surface de cuivre. Un léger excès de mercure est sans inconvénient grave au commencement de l'opération, parce que l'argent qui se réduit enlève au cuivre le mercure qui y adhère provisoirement; mais vers la fin du travail, il faut aller avec précaution, parce qu'alors l'amalgame n'est plus assez sec pour nettoyer le cuivre, d'autant plus qu'alors le chlorure d'argent étant plus rare, et sa réduction ne s'opérant que par le mercure, elle devient excessivement lente, et, même en prolongeant le travail, il y a toujours mauvais rendement d'argent. La

quantité de sel marin existant dans la dissolution a une influence sensible sur la durée de l'opération; la meilleure proportion nous a semblé celle qui donne au liquide un poids spécifique correspondant à 15 ou 20° de l'aréomètre de Beaumé, et il y a inconvénient à pousser jusqu'à 25°, parce qu'à cette limite, il peut arriver que, par suite de l'évaporation pendant le travail, il y ait du sel précipité, et alors, si l'on cesse de remuer, le minerai et le sel se prennent en masse adhérente au cuivre, ce qui oblige à laisser refroidir la masse pour enlever au marteau cette pâte durcie, et la broyer de nouveau avant de recommencer le travail.

Les eaux des opérations effectuées peuvent s'utiliser dans les opérations suivantes: on évite par ce moyen l'addition d'une bonne partie du sel employé qui se trouve réduit à la quantité nécessaire au grillage; une partie de celui qu'on y emploie, n'étant pas décomposée, remplace dans la dissolution le sel qu'entraîne avec lui le minerai, chaque fois que l'on vide le cazo. Cette quantité de sel nécessaire au grillage n'est que de 0,07 à 0,08; et même il est possible qu'en évaporant jusqu'à un certain point les eaux de lavage, et en les employant au lieu d'eau pure pour la trituration du minerai dans l'arrastre, on parvienne à réduire la perte réelle du sel marin à celle du poids du minerai.

En employant du sel de mer et ne faisant pas usage de tequezquite, l'argent obtenu est à 995; mais, lorsqu'on se sert de carbonate de soude pour corriger les défauts du grillage, ou que le sel renferme une certaine quantité de cette substance, l'argent se trouve allié à une quantité de cuivre qui en abaisse davantage le titre.

Le grillage étant convenablement dirigé, le rendement de l'argent comparé à l'essai du minerai varie suivant sa richesse, comme nous l'avons dit page 344.

La perte de mercure augmente peu avec un minerai riche qui en demande une plus forte proportion. Les eaux du cazo, filtrées et exposées à l'air, verdissent à la surface; soumises à l'action d'un couple zinc et or, elles donnent un précipité noir sur la lame d'or qui a une teinte cuivreuse, mais qui ne renferme aucune trace de mercure. Le cyanure jaune de potasse fournit un précipité blanc; l'ammoniaque en donne aussi un blanc, mais qui bleuit promptement l'air.

Il reste encore à déterminer le rapport le plus favorable entre la surface de cuivre et le poids du minerai pour accélérer la réduction autant que possible, et la quantité de combustible qu'exige le

grillage; M. Duport a reconnu seulement que pour arriver à un bon grillage, il fallait six heures pour un minerai donnant de 0,75 à 0,80 à la fonte crue au borax, et quatre heures et demie pour celui qui donne de 0,30 à 0,40.

La manière la plus exacte de déterminer la proportion de soufre la mieux calculée pour les mélanges serait sans doute de convertir en sulfate celui du minerai pour le doser par la baryte; mais c'est une opération un peu longue pour la répéter souvent; aussi, on s'est borné jusqu'à présent à procéder comme à Freyberg, où l'on combine les mélanges de façon à avoir un culot de 0,33 par la fonte crue pour être sûr que le grillage se fera bien. Cela a réussi, et on a eu occasion de se convaincre qu'un culot de ce genre ne fournit pas la quantité d'acide sulfurique suffisante pour assurer la chloruration de l'argent.

Si la chloruration à haute température par voie sèche paraît indispensable pour les minerais très-pyriteux, on peut pratiquer avec succès par voie humide, à la température de l'eau bouillante, celle de tous les minerais qui se chlorurent au patio, et cela en employant à chaud les mêmes agents, comme cela au reste s'est pratiqué depuis longtemps, mais en perdant plus de mercure. Ayant trouvé le moyen de faire disparaître le bichlorure de cuivre au moment où son rôle chlorurant sur l'argent est terminé, on doit éviter la perte du mercure en ne le versant qu'à cette époque; or, dans cette circonstance, le grillage étant inutile, les agents étant les mêmes et presque en égale quantité, sauf la dépense du combustible du cazo, en compensation de la perte du mercure dans le patio, il pourrait bien se faire même que, pour les minerais de Guanaxuato, ce procédé joignît l'économie à la célérité.

Lorsque le minerai d'argent est très-pyriteux et qu'on le grille, il se maintient au rouge pendant deux ou trois heures, par le seul fait de la combustion du soufre, et lorsque la sulfuration est achevée, il faut, en rallumant le feu, tâcher de soutenir encore pendant longtemps la température à un degré assez élevé pour décomposer une grande partie du sulfate de fer, avant de mettre le sel marin; sans cela, le minerai contient une masse si énorme de ce sulfate, que, la proportion de 0,10 de sel étant beaucoup trop faible pour opérer la décomposition, il en résulte dans le cazo une réaction sur le sel et sur le mercure qui se chlorure; en prolongeant l'opération, on détruit le mercure sans obtenir d'amalgame.

D'après ce qui se passe dans le grillage à une haute température, devenu nécessaire par la nature du minerai, il paraîtrait que la volatilisation de l'argent suit une proportion directe avec la quantité de soufre contenue dans les substances qui l'accompagnent.

Expériences faites sur le traitement de la galène, au cazo.

L'un de nous (Becquerel) est parvenu à traiter la galène au cazo, pour argent, aussi complétement qu'il était possible de l'espérer.

1re Expérience. *Galène de Bottino* (teneur moyenne en argent, 0,00063).

300 grammes de minerai pilé et tamisé, grillé comme à l'ordinaire, d'abord sans rien, puis avec addition de 0,10 de pyrites et 0,10 de sel marin, ont été traités au cazo pendant deux heures et demie.

Bouton d'argent retiré.........	0g,190
Teneur totale.................	0 ,189

Tout l'argent a donc été retiré.

2e Expérience. *Galène de Saint-Santin-Cantalès* (*Cantal*) (teneur, 0,00185).

6 kilogrammes de cette galène ont été grillés dans un four à réverbère pendant deux heures et demie, suivant la méthode indiquée. On a passé au cazo un kilogramme sans pulvérisation préalable. On a tiré 1g,45 d'argent pur.

Teneur retirée..............	0,00145
Teneur des résidus..........	0,00040
Teneur du minerai...........	0,00185

Il est resté dans les résidus 0,021 de la teneur totale.
Ce résultat est donc satisfaisant.

3e Expérience. *Résidu d'amalgamation d'Huelgoat* (teneur, 0,001).

200 grammes ont été grillés à fond pendant trois quarts d'heure, puis avec 0,10 de pyrites et 0,5 de sel pendant une demi-heure. Au bout de deux heures de cazo, on a eu :

Argent contenu dans les 200g....	0,200
Argent retiré.................	0,147
	0,053

Il est donc resté dans le minerai environ les 0,25 de la teneur totale.

4e Expérience. *Galène de Bottino* (*Toscane*) (teneur en argent, 0,00075).

5 kilogrammes de minerai ont été grillés et passés au cazo avec 50 grammes de mercure. Le grillage avec pyrite et sel avait duré trois heures et le cazo six heures.

Amalgame liquide..................	61g,15
Amalgame sec....................	33 ,20
Mercure retiré.....................	27g,95
Mercure contenu dans l'amalgame sec.	24 ,20
Poids du mercure..................	52g,15

L'excédant 2g,17 de mercure ne peut être attribué qu'à la présence du plomb ou de l'argent entraîné par le mercure quand on l'a passé dans la peau de chamois; le culot, après l'évaporation du mercure contenu dans l'amalgame sec, pesait............ 9g

Passé à la coupelle, il a donné un bouton de retour pesant.................................. 3 ,50

Perte.................................... 0 ,25

Le résidu renfermait 0,066 de la teneur totale. Cette opération doit être considérée comme satisfaisante. Le plomb a été retiré ensuite électro-chimiquement.

5e Expérience. *Même minerai.*

300 grammes grillés avec 0,10 de pyrites et autant de sel, puis passés au cazo, ont donné, après coupellation, un bouton de retour de 0g,190, correspondant à une teneur de 0g,00063, on a laissé dans les résidus 0g,035.

6e Expérience *Galène de Saint-Santin-Cantalès* (*Cantal*) (teneur, 0,0012).

6 kilogrammes ont été grillés avec pyrites et sel, puis traités au cazo, et, le culot passé à la coupelle, on a retiré un bouton de retour pesant.. 6g,870

Argent contenu..................	7g,200
Argent retiré....................	6 ,870
Perte..................	0g,330

La perte est les 0,045 de la teneur totale.

7e Expérience. *Galène de Pontgibaud* (*Puy-de-Dôme*) (teneur en argent, 0,0008).

5 kilogrammes renfermant 4 grammes d'argent, et réduits en parties fines au moulin ont été grillés à basse température, dans un

four à reverbère, pendant deux heures, puis avec 0,10 de pyrite et autant de sel marin pendant quatre heures.

Le minerai grillé pesait 5k,300.

Ces 5k,300 devaient renfermer 4 grammes d'argent; passés au cazo avec 30 grammes de mercure, on a retiré après coupellation 3g,44 d'argent. Il est resté par conséquent dans les résidus 0g,56, ou environ 0,14 de la teneur totale. Le grillage n'avait donc pas été poussé assez loin.

Avec le même minerai, on a pris également 5 kilogrammes que l'on a grillés et chlorurés comme ci-dessus, et qu'on a passés au cazo avec 50 grammes de mercure.

Poids de l'amalgame		57g,50
Amalgame sec	28g,30	
Poids du culot après volatilisation du mercure	6,30	
Différence	22g,00	

Le poids du mercure retiré se compose :

1° De la différence entre le poids de l'amalgame liquide et celui de l'amalgame sec	29g,20
2° De la différence entre le poids de l'amalgame sec et le culot	22, 00
Mercure retiré	51g,20

La différence 1g,20 tient à la présence d'un métal dans le mercure.

Le culot passé à la coupelle a donné un bouton de retour pesant 3,50; la perte est de 0g,5, ou 0,14 de la teneur totale.

Les expériences que nous venons de rapporter ne laissent aucun doute sur la possibilité de traiter la galène au cazo, comme minerai d'argent, sauf à retirer ensuite le plomb électro-chimiquement, si on le juge nécessaire.

Plusieurs fois nous avons pratiqué avec avantage l'expérience au moyen d'un couple or et zinc, de la recherche du mercure contenu dans les eaux du cazo en quantité assez minime pour échapper aux réatifs chimiques ordinaires; malgré l'efficacité du moyen, on ne considère ce genre de recherches que comme pouvant conduire à de simples indications et non à des résultats pondérables.

Dans la décomposition des sels mercuriques par le couple de zinc et or, la lame de ce métal ne s'est point amalgamée également sur toute la surface, mais spécialement sur les bords et particulièrement dans les angles inférieurs.

M. Duport ayant fait agir le couple voltaïque dans des eaux de cazo chargées de sulfate de protoxyde de fer, la plaque d'or se trouvait tellement recouverte de fer, qu'il était difficile d'observer l'amalgame; ayant dissous le fer par l'acide chlorhydrique pur, les bords amalgamés furent mis à l'instant en évidence, tandis que le corps de la plaque restait recouvert d'une poussière brune adhérente et résistant à l'action de l'acide bouillant. En chauffant la plaque au rouge, et cette substance ayant disparu, on a supposé que ce devait être du mercure à un état que l'on n'a pas déterminé.

CHAPITRE III.

Description des procédés électro-chimiques.

Les minerais d'argent, de plomb et de cuivre étant chlorurés ou sulfatés et les dissolutions des composés métalliques effectuées dans l'eau salée ou dans l'eau ordinaire quand il ne s'agit que des minerais de cuivre, il est nécessaire actuellement d'obtenir ces trois métaux à l'état métallique; on y parvient soit en plongeant des métaux plus oxydables dans les dissolutions, soit en faisant intervenir l'action chimique de l'électricité, soit encore en précipitant ces métaux à l'état d'oxyde au moyen de bases plus fortes. Nous allons examiner successivement chacun de ces trois moyens.

Traitement des minerais d'argent par le fer, le cuivre ou le plomb. Lorsque l'on plonge dans une dissolution de chlorure d'argent dans l'eau salée au maximum de saturation, et marquant par conséquent 25° à l'aréomètre, une lame de fer bien décapée, le chlorure est décomposé; l'argent se dépose sur le fer, en même temps qu'il se forme du protochlorure de fer. Si la dissolution renferme un sel de cuivre, ce sel est également décomposé par le fer, et le dépôt est alors formé d'un mélange d'argent et de cuivre, ce dernier adhérant ordinairement au fer.

L'eau salée servirait donc indéfiniment si elle ne se chargeait pas

de protochlorure de fer qui, au contact de l'air, se change en oxychlorure et en bichlorure qui nuiraient aux opérations subséquentes en diminuant la faculté dissolvante du sel marin à l'égard du chlorure d'argent et en recouvrant les lames de fer d'un dépôt ocreux. Une dissolution salée renfermant 0,05 de bichlorure de fer ne dissout en effet qu'une quantité de chlorure d'argent correspondant à 0,00072 d'argent, tandis que l'eau salée pure en dissout 0,0008.

En opérant dans un vase cylindrique ayant au moins deux décimètres de hauteur, on ne tarde pas à reconnaître que les lames de fer se recouvrent d'argent en plus grande quantité sur la partie inférieure de chaque lame que sur la partie supérieure: cet effet est le résultat d'une action électro-chimique, comme il est facile de le démontrer.

Dans la réaction du chlorure d'argent sur le fer, il y a échange de chlore entre l'argent et le fer, avec dépôt d'argent, d'où résulte un couple voltaïque qui augmente d'autant l'action décomposante du fer, qui est toujours l'élément électro-positif. Pendant cette réaction, la partie supérieure de la lame, qui est la plus rapprochée de l'air, s'oxyde plus rapidement que la partie inférieure, et devient ainsi l'élément positif d'un couple électro-chimique, dont l'autre est le pôle négatif; l'argent doit donc se déposer en plus forte proportion sur cette dernière que sur la partie supérieure.

Il est impossible toutefois de concentrer tout l'argent dans la partie inférieure, attendu que, l'autre se recouvrant peu à peu d'argent, il arrive un instant où l'action décomposante cesse tout à fait. La dissolution salée, d'un autre côté, se chargeant aussi de protochlorure de fer, qui se change au contact de l'air en bichlorure, lequel se dissout, et en oxychlorure insoluble qui recouvre les surfaces des lames de fer; ce sont là des inconvénients graves qui ne permettent pas d'employer avantageusement le fer à la décomposition du chlorure d'argent; néanmoins nous avons pensé qu'il était nécessaire de faire plusieurs grandes opérations pour voir si ces inconvénients n'étaient pas de nature à exclure entièrement le fer dans le traitement des minerais d'argent. Voici les résultats de plusieurs expériences :

200 kilogrammes de minerai de Huelgoat (Finistère), dans lequel l'argent se trouvait à l'état métallique, de sulfure et de chlorure, et d'une teneur de 0,0008, furent mis dans une cuve avec 50 litres d'eau salée saturée, chauffée à 60°. On remua le tout jusqu'à ce que le mélange fût effectué; la pâte était demi-liquide. On ajouta

ensuite en diverses fois $4^k,75$ d'acide nitrique. Il se produisit aussitôt une vive effervescence et un dégagement abondant de vapeurs nitreuses ; on continua à remuer pendant une demi-heure. La cuve fut placée près du cendrier d'un fourneau à réverbère, afin d'activer l'action.

On continua à remuer de deux en deux heures ; vingt heures après, l'effervescence avait cessé. Une prise d'essai épuisée par l'ammoniaque puis fondue avec la litharge et le flux réductif, donna un bouton métallique qui, passé à la coupelle, ne laissa que des traces d'argent ; la chloruration était donc complète.

Les 300 kilogrammes furent mis dans deux tonnes ayant chacune 1 mètre de diamètre et $1^m,4$ de hauteur, et remplies aux 0,4 d'une solution saturée de sel marin. On agita le minerai avec un moulinet, pour opérer la dissolution du chlorure d'argent. Aussitôt que la dissolution fut claire, on la décanta dans une autre tonne, et on plongea dedans 40 lames de fer placées parallèlement sur trois rangées. Chacune de ces lames avait 1 mètre de long, 1 centimètre de large et quelques millimètres d'épaisseur.

Les deux cuves à minerai furent remplies de nouveau avec de l'eau salée saturée, et l'on remua avec l'agitateur afin de dissoudre la portion de chlorure d'argent qui ne l'avait pas été la première fois. Dans l'autre tonne, le chlorure d'argent ne tarda pas à réagir sur le fer, et les lames se recouvrirent d'argent cuivreux ; vingt-quatre heures après, tout le chlorure d'argent étant décomposé, puisque la solution ne précipitait plus quand on l'étendait d'une grande grande quantité d'eau ; les lames furent retirées de la cuve, puis lavées et frottées avec une brosse dans un baquet rempli d'eau, afin d'enlever l'argent cuivreux précipité.

La solution épuisée fut enlevée et remplacée par la solution qui avait été mise sur le minerai et les lames replacées dans la tonne ; on reporta la solution épuisée sur le minerai. Ces opérations furent renouvelées à trois reprises.

Sept jours après, l'opération était terminée. Le minerai essayé par la voie sèche renfermait encore 0,00008 d'argent, c'est-à-dire une quantité négligeable. Si l'on eût fait un nouveau lavage, on n'aurait laissé qu'une quantité insignifiante d'argent. L'eau salée qui avait séjourné sur les fers était très-chargée de protochlorure de ce métal, qui se changeait peu à peu en oxychlorure insoluble et en bichlorure soluble.

L'argent cuivreux retiré, lavé à grande eau, a été fondu avec du

borax dans un creuset ordinaire. Le culot métallique passé à la coupelle a donné un bouton de retour pesant 150 grammes d'argent.

Or, les 300 kilogrammes de minerai dont la teneur était de 0,0008, auraient dû donner 240 grammes d'argent; d'un autre côté, comme les résidus ne renfermaient que 24 grammes, il en était résulté une perte de 66 grammes, due à une portion de l'argent qui, à raison de la ténuité de ses parties, s'était chloruré en présence du sel marin que le lavage n'avait pas enlevé, et à la formation d'un double chlorure de fer et d'argent de couleur gris orangé qui se forme pendant la décomposition du chlorure d'argent par le fer. D'un autre côté le borax avait vitrifié le chlorure d'argent.

Pour étudier les divers effets produits, on a fait une autre expérience avec 180 grammes de minerai chloruré renfermant 1g,47 d'argent. Ces 180 grammes ont été traités par l'eau salée; les eaux de lavage réunies, on a plongé dedans des lames de fer. La dissolution s'est troublée, elle a pris une teinte jaune sale, due à la formation du double chlorure de fer et d'argent déjà mentionné.

Peu à peu il s'est formé un dépôt assez abondant, coloré également en jaune sale. En même temps les lames se sont chargées d'argent métallique. Quarante-huit heures après, la liqueur était encore très-trouble; on a filtré une petite portion, qui, ayant été étendue d'eau, n'a pas précipité; la décomposition était donc complète. Les fers lavés ont été remis en contact avec une nouvelle solution de chlorure d'argent. La solution où se trouvaient les fers en premier lieu était encore trouble; le lendemain, on l'a décantée pour retirer et essayer le précipité qui se trouvait au fond du vase. Ce précipité, traité par l'eau acidulée, a pris une teinte violacée, en même temps qu'il s'est dissous du fer. Cette même substance, traitée successivement avec l'ammoniaque et l'acide nitrique, a donné d'abord du chlorure d'argent, puis du nitrate de même métal. Le précipité jaune était donc un double chlorure d'argent et de fer.

On a continué ces diverses opérations jusqu'à ce que l'eau salée sortant du filtre ne renfermât plus qu'une petite quantité de chlorure d'argent. On a versé dans les eaux jaunâtres retirées de dessus les précipités une solution de sous-carbonate de soude, en ayant la précaution de laisser toujours un léger excès de protochlorure de fer; il s'est formé un précipité qui s'est déposé assez rapidement, et que l'on a traité avec l'eau acidulée.

L'argent réduit par le fer et le sous-chlorure d'argent provenant de la décomposition du double chlorure ont été réunis et fondus avec trois parties de flux noir, et non avec du borax, qui aurait vitrifié le chlorure : on a obtenu un bouton métallique pesant 1g,536, et des scories fortement colorées en vert.

Le culot passé à la coupelle a donné 1g,32 d'argent fin, au lieu de 1g,47.

Les 180 grammes renfermaient, d'après les essais, 1g,47 d'argent. Or, comme on n'a retiré que 1g,32, il y a donc eu perte de 0g,15, c'est-à-dire 0,11 de la teneur totale.

D'autres détails sur le mode de traitement par le fer ne seront pas inutiles pour les personnes qui voudraient en faire de nouveau l'essai.

Le fer réduit le chlorure et l'arséniate d'argent, ainsi que la plupart des sels à base de cuivre et de plomb, qui sont insolubles dans l'eau et solubles dans la solution de sel marin au maximum de saturation.

Dans ces diverses réactions, il se forme des doubles chlorures d'argent, de fer ou de cuivre, qui sont insolubles dans le sel marin. On voit d'après cela que les produits obtenus sont de l'argent, du cuivre, du plomb, des doubles chlorures d'argent, de fer et de cuivre, et peut-être, très-probablement, des doubles arséniates de fer et d'argent.

Pour recueillir ces différents produits, on opère comme il suit :

Aussitôt que les lames de fer sont suffisamment chargées, on les met dans un baquet rempli d'eau ordinaire, on les lave avec soin, en les frottant en même temps avec une brosse pour en détacher les parties qui adhèrent au fer. Cette opération terminée, on met les fers dans un vase contenant une solution saturée de sel marin afin d'enlever tout ce qui peut rester de parties métalliques, ainsi que l'eau qui adhère à leur surface, laquelle, rapportée dans les cuves, étendrait les solutions, inconvénient qu'il faut éviter. Quand cette opération est terminée, on ouvre le robinet placé au fond de la cuve, afin de faire sortir les dépôts métalliques qui s'y trouvent, lesquels renferment aussi du fer métallique que le frottement a détaché des lames. Si on veut l'enlever et détruire en même temps les doubles chlorures d'argent, de fer ou de cuivre, on verse sur ces dépôts de l'acide sulfurique très-étendu, qui dissout le fer ; on n'a plus alors dans le dépôt que de l'argent, du cuivre, du plomb, du sous-chlorure d'argent, de l'arséniate de fer ou du sous-arsé-

niate, et quelques parties très-fines du minerai, restées longtemps en suspension dans la dissolution.

On sépare la plus grande partie de l'eau en laissant reposer et décantant; quand il n'en reste plus qu'une très-petite quantité, on met les boues métalliques dans des chausses de laine ou sur des toiles à tissu serré à demi tendues sur des châssis de bois pour enlever l'eau; la première eau qui passe renferme des parties métalliques très-fines, on la reporte sur le filtre, jusqu'à ce qu'elle passe claire. Quand toute l'eau est passée, on a une bouillie épaisse qui se change, par la dessiccation à l'air, en une poudre très-fine, plus ou moins riche en argent, suivant les quantités relatives d'argent, de plomb et de cuivre existant dans les minerais. Le plomb s'oxyde en séchant, avec dégagement de chaleur.

En général, il y a peu de cuivre quand on a la précaution de griller préalablement et d'enlever le sulfate de cuivre, ainsi que nous l'avons dit, par des lavages successifs. C'est ainsi qu'en traitant des minerais de Santa-Anna, du Brésil et de Sainte-Marie aux Mines, qui renferment des quantités plus ou moins considérables de cuivre, nous avons obtenu de l'argent presque pur, avec du sous-chlorure du même métal.

La poudre métallique, une fois séchée, doit être fondue, non avec du borax qui vitrifierait le sous-chlorure, mais avec le sous-carbonate qui le décompose et aide à la fusion des autres métaux. Quand l'argent ainsi obtenu renferme du plomb et une petite quantité de cuivre, il faut le soumettre à la coupellation.

Voici le résultat d'une des fontes faites après plusieurs grandes opérations :

On a réuni 9 kilogrammes de précipité provenant du traitement de 760 kilogrammes du minerai d'Huelgoat par le fer et la soude. Ce précipité était composé d'argent, de cuivre métallique, de carbonate de plomb et d'argent, de sous-chlorure d'argent et de cuivre, d'une grande quantité d'hydrate de peroxyde de fer, et de matières diverses mélangées avec ces substances; le tout a été placé dans un creuset, avec 4 kilogrammes de sous-carbonate de potasse et de la poussière de charbon : on a obtenu 1 kilogramme de plomb d'œuvre, renfermant, d'après l'essai, 360 grammes d'argent. Les scories essayées ont donné à l'essai 5 grammes d'argent par kilogramme; or, comme leur poids était de 5^k,5, il s'ensuit qu'elles renfermaient 27^g,5; une autre partie de scories renfermait 1^g,5; ainsi les 9 kilogrammes de précipité avaient une teneur de 0,043.

Les inconvénients résultant de l'emploi du fer pour décomposer le chlorure d'argent sont maintenant bien évidents : interruption au bout d'un certain temps de l'action décomposante du fer, à raison du dépôt uniforme d'argent qui recouvre sa surface, surtout quand la dissolution renferme du cuivre ; formation d'un double chlorure d'argent et de fer qui exige un traitement particulier.

Au lieu de fer, on peut employer le zinc, le plomb ou le cuivre, qui jouissent également de la propriété de décomposer le chlorure d'argent ; mais avec le zinc, comme, du reste, avec le fer, s'il se trouve dans la dissolution d'autres sels métalliques que le chlorure d'argent et réductibles comme lui, on obtient alors un mélange de différents métaux. Le cuivre et le plomb n'ont pas cet inconvénient à un degré aussi marqué ; avec le plomb on obtient un précipité d'argent assez pur, mais la décomposition est longue et jamais complète. L'expérience suivante donnera une idée des effets produits :

10 litres d'une dissolution saturée de sulfate de plomb et de chlorure d'argent (la quantité de chlorure dissoute correspondait à 0^{g},360 d'argent par litre) ont été mis en expérience avec des lames de plomb présentant une superficie de 40 décimètres carrés. La décomposition du chlorure a commencé aussitôt. Huit heures après, on a retiré les lames ; on en a obtenu par le lavage 6^{g},5 de précipité, qui ont donné à la coupellation 3^{g},4 d'argent, au lieu de 3^{g},60, que renfermait la dissolution. Le traitement électro-chimique pendant le même temps avait fourni 3^{g},10 d'argent. D'autres expériences ont prouvé que l'action du plomb cesse quand la surface est recouverte de précipité métallique.

L'emploi du cuivre présente de semblables inconvénients, et même à un degré plus marqué quand la dissolution ne renferme qu'une faible proportion d'argent, car alors la surface du métal s'argente, et l'action réductive s'arrête tout à fait. M. Davelouis a proposé d'employer le cuivre dans un état qui donne des résultats plus satisfaisants : il opère sur une dissolution chaude de chlorure d'argent qui renferme une proportion double de ce composé, avec du cuivre de cémentation qui, à raison de son grand état de division, décompose presque immédiatement le chlorure d'argent à l'aide de la chaleur, en ayant l'attention d'agiter le mélange. D'après ce procédé, il faut deux parties de cuivre et une d'argent pour décomposer entièrement le chlorure de ce dernier métal, quoique le rapport des équivalents de l'argent et du cuivre soit à peu près 3,4 : 1. Cela ne peut s'expliquer, surtout l'état cuivreux de l'argent obtenu,

qu'en admettant que les parcelles de cuivre une fois recouvertes d'argent ne participent plus à la décomposition du chlorure. Le cuivre humide est plus actif que le cuivre sec. L'opération est terminée en une heure, quand elle est bien dirigée. On décompose ensuite le chlorure de cuivre formé avec de vieux fers pour se procurer de nouveau du cuivre de cémentation.

L'argent obtenu contient, non-seulement un excès de cuivre, mais encore du fer et de l'oxyde de ce métal.

Pour opérer une première purification de l'argent, on lave à grande eau le précipité, on le laisse reposer pendant deux minutes et on décante pour enlever l'argent qui est en suspension; on continue le lavage jusqu'à ce que les eaux sortent claires. Quand l'argent est déposé, on le retire.

L'argent obtenu ainsi n'est jamais pur; M. Davelouis le traite avec une dissolution de bichlorure de fer marquant 20° à l'aréomètre, pour dissoudre le cuivre, le fer et le plomb.

Ces moyens sont insuffisants pour obtenir de l'argent pur, et, d'un autre côté, les matières métalliques déposées dans le lavage renferment aussi de l'argent. Ce procédé ne paraît pas applicable en industrie.

Les inconvénients résultant de la décomposition immédiate de la dissolution de chlorure d'argent au moyen du fer, du plomb et du cuivre, étant démontrés, il ne reste plus qu'à exposer le procédé électro-chimique, celui qui consiste à précipiter l'argent par la chaux ou une autre base, ne donnant pas des résultats aussi satisfaisants que le premier, comme on le verra plus loin. Il n'en sera question que succinctement.

Traitement électro-chimique des minerais métalliques. Ce principe consiste dans l'emploi de couples voltaïques, composés de lames de zinc, de fer ou de plomb, associées à des lames de cuivre, de fer-blanc ou à des amas de charbon bien recuit; les lames de métal non oxydable ou les substances non-métalliques conductrices sont mises en contact immédiat avec la dissolution métallique, tandis que les lames de métal oxydable sont placées dans un diaphragme perméable, rempli seulement d'eau salée et plongeant dans cette dissolution, puis mises en communication métallique avec les premières. L'action exercée par l'eau salée sur le métal oxydable détermine la production d'un courant électrique, dont l'intensité est suffisante pour décomposer le chlorure d'argent et même d'autres composés métalliques, suivant que l'on opère avec le zinc,

le plomb ou le cuivre; il se forme en même temps un chlorure d'un de ces métaux.

Fig. 145.



On peut employer un appareil simple, analogue à celui qui est indiqué fig. 145 : il se compose d'un tonneau en bois, dans lequel plonge une lame de cuivre ou de fer-blanc, suivant les expériences, et sur laquelle les dépôts métalliques peuvent s'effectuer; d'un vase à parois perméables en toile à voile ou en bois, plongeant au milieu du tonneau et renfermant une lame de zinc ou de fer. Le tonneau contient la dissolution salée renfermant les substances métalliques et le diaphragme de l'eau salée.

Les diaphragmes jouant un rôle important dans le traitement électro-chimique des minerais d'argent et de plomb, suivant qu'ils sont plus ou moins perméables, des expériences ont dû être faites pour connaître ceux qui offraient le plus d'avantage. Voici les résultats auxquels nous avons été conduit :

On a pris une caisse en bois de $0^{m},15$ de longueur, de $0^{m},10$ de large et de 0,05 de profondeur, et dont les parois intérieures étaient recouvertes d'un enduit imperméable et inattaquable par l'eau salée. Cette caisse a été partagée en deux parties au moyen d'un châssis en bois de $0^{m},01$ d'épaisseur, fixé sur les parois longitudinales, et revêtu sur chaque face d'une peau bien tendue. L'intervalle compris entre les deux peaux a été rempli d'argile humectée avec une solution saturée de sel marin. Dans l'un des compartiments on a versé de l'eau salée; dans l'autre, une dissolution de chlorure d'argent dans l'eau salée saturée. Dans la première plongeait une lame de fer; dans la seconde, une lame d'argent. Les deux lames furent mises en communication au moyen d'un fil de cuivre. La décomposition électro-chimique commença aussitôt : l'argent se déposa sur la lame de même métal; de l'autre côté, le fer était attaqué, et il se formait du protochlorure de fer. Voici les résultats obtenus :

Volume de la solution saturée de chlorure d'argent. 288 c. cubes.	Volume de la solution de sel marin.......... 180 c. cubes.
Lames d'argent, surf. 133 c. carrés.	Lame de fer....... 30 c. carrés.

On avait ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la solution salée, afin de décaper le fer. Vingt-quatre heures après, tout le chlorure d'argent était décomposé. La décomposition est complète quand la dissolution ne précipite pas en versant dedans un grand excès d'eau. On peut juger de la quantité de chlorure qui reste en dissolution, à l'aspect du précipité formé, quand on ajoute un volume déterminé d'eau.

La dissolution d'argent fut renouvelée. Vingt-quatre heures après, la décomposition n'était pas entièrement achevée. La surface du fer était recouverte de produits secondaires qui diminuaient l'intensité du courant en augmentant la résistance au passage.

Dans une troisième expérience, on substitua à la lame de fer une lame de zinc de 72 centimètres carrés; la décomposition exigea moitié moins de temps.

Dans une quatrième expérience, la décomposition fut plus rapide encore, en remplaçant la cloison d'argile par un cylindre en cuir rempli d'eau salée; avec un cylindre en porcelaine dégourdie, la résistance au passage fut encore moindre, ainsi qu'avec un cylindre en toile à voile. Mais, des effets d'endosmose ayant toujours lieu avec plus ou moins de force au travers des diaphragmes, le métal oxydable finit par se recouvrir peu à peu d'argent, ce qui affaiblit l'action du courant; il est donc important de prendre pour diaphragme les corps poreux qui permettent d'opérer la décomposition le plus promptement possible; la porcelaine dégourdie, la terre demi-cuite ou la toile à voile, possèdent cet avantage.

On évite les effets d'endosmose en faisant usage de zinc amalgamé, ou plutôt d'amalgame de zinc formé avec des débris de lames de zinc et du mercure, dont on remplit complétement un sac en toile à voile ou un vase en terre demi-cuite, et en établissant la communication avec l'élément électro-négatif au moyen d'une lame de cuivre en contact, d'une part, avec l'amalgame, et de l'autre, avec cet élément.

Cet amalgame étant attaqué uniformément par le liquide ambiant au travers des pores du diaphragme, on évite par là des pertes dans l'intensité du courant, puisque la décomposition électro-chimique est en proportion définie avec la quantité de zinc consommée; mais alors tout le chlorure de zinc passe dans l'eau salée, qu'il faut épurer au bout d'un certain temps.

Reprenons la caisse en bois précédemment décrite. En répétant l'expérience, on a reconnu que la décomposition du chlorure d'argent marche d'autant plus rapidement que la couche d'argile

interposée est plus mince ; dans les opérations en grand, si l'on employait ce genre de diaphragme il faudrait éviter de lui donner plus de 4 ou 5 centimètres d'épaisseur.

En se bornant à mettre de l'eau salée entre les deux peaux, et en faisant usage de fer, la conductibilité électrique augmente, et, par suite, l'énergie de l'action électro-chimique. Une portion du protochlorure de fer formé passe lentement dans la dissolution d'argent.

Examinons l'influence de l'étendue des surfaces de fer et d'argent sur la décomposition électro-chimique du chlorure d'argent. Les expériences ont été faites avec deux boîtes en bois goudronnées intérieurement, et ayant chacune une capacité d'environ 1 décimètre cube. Chaque boîte était partagée en deux compartiments au moyen d'une planche de sapin préparée à la vapeur, et ayant 5 millimètres d'épaisseur.

Première boîte. L'un des compartiments a été rempli d'une solution de chlorure d'argent dans l'eau salée, l'autre d'une simple solution d'eau salée ; dans le premier plongeait une lame de platine présentant une superficie, sur les deux faces, de 770 millimètres carrés. Dans le second compartiment se trouvait une lame de fer présentant une surface de 611 millimètres carrés.

La communication métallique ayant été établie, onze heures après, la lame de platine a été retirée, séchée et pesée.

Poids	13g,3460
Poids primitif de la lame	13 ,2185
Excédant du poids	0g,1275

Deuxième boîte. Au lieu d'une grande lame de platine, on a mis une petite lame ayant une surface de 180 millimètres carrés et pesant 1g,12. La lame de fer était la même que dans la première boîte. L'expérience ayant duré le même temps, on a trouvé :

La lame de platine, retirée et séchée, pesait	1g,177
Poids primitif de la lame	1 ,120
Excédant de poids	0g,057

Argent réduit sur la grande lame	0,1275
Idem sur la petite lame	0,0570
Le rapport des quantités d'argent réduites est de	2,33 : 1
Le rapport des surfaces de platine est de	3,4 : 1

Ces résultats prouvent que, les quantités de fer restant les mêmes, les quantités d'argent recueillies croissent avec les surfaces, dans

un rapport tel que les surfaces négatives doivent avoir au moins trois ou quatre fois plus d'étendue que les surfaces positives.

Voyons ce qui arrive quand les surfaces de platine restent constantes, et que l'on fait varier celles des lames de fer.

On a substitué à la lame de fer un fil de fer de 0^{m},60 de diamètre. La surface immergée avait 87,89 millimètres carrés. On a opéré avec la grande lame de platine comme dans l'expérience précédente; l'opération a duré deux heures. La lame de platine était recouverte de 0^{g},1135 d'argent, au lieu de 0,1275 trouvés précédemment.

Rapport de la superficie immergée de la lame de platine à celle de fer, 87,5.

Le poids du fil de fer était primitivement de.. 0^{g},991

Il a perdu................................ 0 ,040

Pour retirer 0^{g},1135 d'argent, on a donc employé 0^{g},040 de fer. Or le rapport des équivalents de ces deux métaux est de 3,80 : 1; on n'aurait donc dû consommer que 0^{g},070 de fer; il y a eu une perte de 0,010 dans les opérations.

Les résultats obtenus dans cette expérience et dans plusieurs autres semblables démontrent que la surface immergée du fer restant constante, quand celle-ci n'est que le 0,011 de celle du platine, il y a une portion du courant qui ne produit pas d'effet, puisqu'en prenant une surface de platine environ quatre fois plus grande, on a une quantité d'argent déposée qui est au moins double de l'autre, c'est-à-dire la racine carrée du rapport des surfaces.

Dans les décompositions électro-chimiques il n'y a que la portion de la solution en contact avec la lame négative qui soit décomposée; l'expérience suivante le prouve évidemment. On a pris une boîte goudronnée, partagée en trois compartiments au moyen de deux diaphragmes en planche de sapin de 15 millimètres d'épaisseur, et éloignés chacun de 0^{m},04. On a mis dans une des cases extrêmes, dans celle où se trouvait la lame de platine, ainsi que dans la case intermédiaire, une solution de chlorure d'argent, et dans la troisième une solution de sel ordinaire seulement, puis on a opéré avec le couple fer et platine. La réduction a commencé une demi-heure après. Au bout de vingt-quatre heures, la solution de chlorure d'argent en contact avec la lame de platine était complétement décomposée, tandis que la solution intermédiaire était toujours saturée. Cette expérience prouve bien qu'il n'y a que la portion de chlorure d'argent en contact avec la lame de platine qui soit décomposée, et qu'il n'y a pas transport de matière par le cou-

rant. Seulement la portion de la dissolution qui a perdu son chlorure est remplacée par celle qui est contiguë, ou du moins elle lui cède une portion de son chlorure, et ainsi de suite jusqu'à l'entière décomposition.

Dans la réaction de l'eau salée sur le fer, le chlorure de sodium est également décomposé ; il se forme un protochlorure de fer qui se dissout, et la soude séparée du chlore se dépose sur la lame de platine, où elle concourt à la décomposition du chlorure d'argent par un effet secondaire. On démontre comme il suit que la soude se dépose sur la lame négative : on soumet à l'expérience seulement une solution de sel ordinaire dans les trois cases; on ne tarde pas à reconnaître que le papier de curcuma est rougi, dans les points en contact avec la lame de platine ; peu à peu la soude déposée se répand dans la dissolution, qui finit par devenir alcaline.

Tels sont les principes électro-chimiques à l'aide desquels on décompose le chlorure d'argent dissous dans l'eau salée, en employant seulement des appareils simples.

Nous allons examiner maintenant si l'on gagnerait, en effet, en réunissant plusieurs appareils simples pour former une pile. On a pris en conséquence six appareils semblables aux précédents, et disposés de telle sorte que l'élément électro-négatif de l'un communiquait avec l'élément électro-positif de l'autre, et ainsi de suite.

Dans chaque case négative on a versé $406^{g},35$ d'une solution saturée de chlorure d'argent dans l'eau salée, et dans la case positive une solution saturée de sel marin seulement.

On a d'abord opéré avec un couple pendant six heures, en prenant pour éléments une lame de fer et une lame de platine.

Deux autres couples réunis ont fonctionné dans le même temps, puis trois autres; on a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

NUMÉROS des APPAREILS.	POIDS DES LAMES DE PLATINE			POIDS DE L'ARGENT précipité sur chaque lame.	POIDS MOYEN DE L'ARGENT réduit sur chaque lame.
	avant l'expérience.		après l'expérience.		
1er appareil..	Lame..	gr. 1,0225	gr. 1,0600	gr. 0,0375	gr. 0,0375
2e appareil..	1re lame	1,1350	1,1755	0,0405	0,0450
	2e id.	1,1500	1,1995	0,0495	
3e appareil..	1re lame	1,1540	1,1925	0,0385	0,0442
	2e id.	1,1205	1,1755	0,0550	
	3e id.	1,0475	1,0865	0,0390	

Dans une quatrième expérience faite dans le même temps, on a réuni six couples ensemble. Les six lames de platine, avant l'expérience, pesaient 6g,6295, et après, 7g,044; l'argent réduit pesait donc 0g,4145 : le poids moyen de l'argent déposé sur chaque lame était de 0g,0691. Ces résultats sont donc favorables à la réunion de plusieurs couples simples, en pile, pour accélérer la décomposition du chlorure d'argent, en ne perdant pas de vue toutefois qu'il n'y a pas eu pour cela économie dans la consommation du fer, laquelle est dépendante de la quantité d'argent réduite : seulement on gagne du temps, et c'est beaucoup en industrie.

On voit effectivement que, dans l'espace de six heures, une lame de l'appareil composé de six couples a fourni 0g,690 d'argent; tandis que dans le même temps, un seul couple agissant seul n'en a fourni que la moitié environ. Dans l'appareil à deux couples, chaque couple a donné 0g,0450. Les quantités de chlorure d'argent décomposées croissent donc sur chaque couple avec le nombre de couples dont se composent les appareils composés.

Nous ne devons pas oublier de mentionner ici une observation qui n'est pas sans quelque importance.

Dans les décompositions électro-chimiques, les précipités sur les lames négatives sont plus épais dans la partie inférieure que dans la partie supérieure : cela tient à ce que l'électricité négative qui circule dans ces lames ne les abandonne que le plus tard possible; par conséquent, l'action décomposante de l'électricité doit avoir plus d'intensité dans le bas et sur les côtés que dans le haut.

En effet, lorsqu'on commence à faire déboucher un courant électrique dans une solution métallique par une lame de métal, ce sont les deux angles inférieurs qui commencent à se couvrir de précipité ; il se forme ensuite une ligne entre ces deux angles, puis entre les angles supérieurs, en descendant sur le milieu de la grande surface de la lame, de manière à laisser pendant longtemps presque entièrement à nu toute la partie de cette surface qui se trouve la plus rapprochée du fil conducteur par lequel arrive le courant électrique.

Il existe des minerais qui, dans le traitement électro-chimique, fournissent aux lames négatives qui sont en cuivre un dépôt métallique adhérent, ce qui rend le lavage des lames toujours imparfait : ce dépôt résiste à l'action des acides nitrique et sulfurique étendus à chaud. Il est probable que ces dépôts adhérents sont du chlorure d'argent.

M. Duport a trouvé, dans des essais faits au Mexique, qu'il y avait avantage à substituer aux lames négatives de cuivre des lames de fer-blanc, qui coûtent moins, et sur lesquelles l'adhérence est presque nulle. L'étain est si peu attaqué par les dissolutions, qu'après plusieurs opérations les lames conservent encore leur poli; cette observation n'est juste toutefois qu'autant que le fer-blanc n'est pas exposé dans l'eau salée à la température de l'ébullition. Dans ce cas, l'étain est promptement enlevé et le fer est aussitôt attaqué.

Quant au mode de jonction des lames positives et négatives avec les fils conducteurs, il faut autant que possible employer le mercure, qui établit un contact plus immédiat que tout autre moyen.

Emploi d'un appareil décomposant indépendant. L'expérience ayant prouvé qu'il y avait avantage, sous le rapport du temps, à réunir plusieurs appareils simples pour former une pile, on a cherché si l'on ne gagnait pas encore du temps en faisant intervenir l'action d'un appareil plus actif que les autres. On sait, par exemple, que l'action exercée par l'eau salée sur le zinc, et par suite l'intensité du courant électrique résultant de cette action, augmentent en élevant la température; on a essayé si, en élevant celle d'un appareil fonctionnant avec un couple zinc et fer-blanc mis en rapport avec plusieurs autres appareils où se trouvaient des couples moins actifs, on n'obtiendrait pas de bons effets. Voici les résultats que l'on a obtenus :

Première expérience. On a formé une pile avec trois appareils disposés comme il suit :

Le premier appareil, ou appareil indépendant, se composait d'un vase en verre, contenant un litre d'une dissolution à peu près saturée de chlorure d'argent et de sulfate de plomb dans l'eau salée, où se trouvaient un diaphragme en porcelaine dégourdie d'une capacité d'environ 1 décilitre rempli de zinc amalgamé et une lame de fer-blanc de 160 centimètres de surface pour les deux faces.

Les deux autres appareils étaient formés chacun d'un vase semblable renfermant un litre de la même dissolution, et de deux lames de cuivre semblables à la lame de fer-blanc.

Le premier a été chauffé au bain-marie pendant trois heures. L'opération ayant été interrompue, on a recueilli les dépôts métalliques, qu'on a lavés, séchés et pesés. Le dépôt de l'appareil principal, très-plombeux, pesait $3^{g},65$. Il a donné à la coupellation $0^{g},482$ d'argent.

Dans les autres appareils, les dépôts étaient très-cuivreux, ce qui

est facile à concevoir puisque les lames de cuivre constituaient dans chaque appareil les deux éléments. Ces dépôts réunis pesaient 4g,84; passés à la coupelle, ils ont donné 1g,026 d'argent, ou 0g,513 pour chaque élément fonctionnant avec 1 litre. Le premier élément n'ayant fourni que 0g,482, la différence de 0g,031 ne peut être attribuée qu'à une perte dans les manipulations.

On a achevé de précipiter le plomb avec trois couples zinc et fer-blanc. Le premier appareil a donné 35 grammes de plomb en éponge ne contenant pas sensiblement d'argent; les deux autres appareils réunis ont donné 72 grammes de plomb, dont une prise d'essai n'a fourni à la coupellation que des quantités insignifiantes d'argent. L'opération, qui est des plus satisfaisantes, prouve que l'on peut employer avec un très-grand avantage un appareil indépendant dont on élève la température jusqu'à l'ébullition, en ayant l'attention d'ajouter de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore.

L'emploi de deux lames décomposantes en cuivre a l'inconvénient de donner de l'argent très-cuivreux, dans la proportion de 4,7 de cuivre et de plomb pour 1 d'argent.

Deuxième expérience. Trois appareils ont fonctionné, chacun avec un couple plomb et fer-blanc et 1 litre de la dissolution employée dans l'expérience précédente. Un des appareils ayant été chauffé à la température de l'ébullition, on a obtenu les résultats suivants :

L'appareil indépendant a donné.......... 2g,15 de plomb,
renfermant............................ 0, 52 d'argent.
Les deux autres......... 4g,75 de plomb et 1, 10 d'argent.
Chacun de ces derniers a donc fourni........ 0, 55 id.

Le plomb laissé dans l'eau salée ayant été retiré, était très-pauvre. L'emploi du plomb est avantageux. Le rapport des produits plombeux à l'argent est d'environ 4,1. L'opération n'a duré que quatre heures.

Troisième expérience. On a opéré avec 4 appareils dont 1 appareil indépendant fonctionnant avec le zinc amalgamé et une lame de fer-blanc, et des lames de plomb seulement dans les autres; l'expérience a duré six heures. Ces appareils étaient disposés comme il suit :

Le premier appareil consistait en un vase renfermant 1 litre de la dissolution de chlorure d'argent et de sulfate de plomb, dans laquelle plongeaient deux lames de plomb.

Dépôt obtenu......................	0g,65
Bouton en argent après coupellation....	0, 34

La pile se composait de l'appareil indépendant avec zinc amalgamé et lame de fer-blanc, et de deux appareils simples composés chacun de 1 litre de la dissolution métallique et de deux lames de plomb. On a obtenu les résultats suivants :

Dans l'appareil indépendant :

Dépôt retiré......................	2g,500
Bouton en argent..................	0, 510

Dans les autres appareils :

Poids du dépôt....................	4g,910
Bouton de retour..................	0, 980
Pour chaque appareil..............	0, 490

On voit par là que, dans le même temps, des lames de plomb fonctionnant seules n'ont donné qu'un peu plus de moitié de l'argent. Ces expériences montrent l'avantage que l'on tire de l'emploi d'un appareil indépendant chauffé jusqu'à l'ébullition.

Quatrième expérience. La lame de fer-blanc ne peut être employée que dans les appareils où l'on n'élève pas la température, sans quoi elle ne tarde pas à être attaquée fortement, bien qu'elle soit électro-négative ; il en résulte alors un courant dirigé en sens inverse du premier, qui affaiblit son action décomposante.

Le cuivre est également attaqué par l'eau salée bouillante ; il y a donc nécessité de prendre pour lame négative de l'appareil indépendant des corps inattaquables, afin d'avoir le maximum d'effet. Le charbon des cornues à gaz, celui préparé pour les couples Bunsen, ou le charbon bien recuit, remplit les conditions voulues.

Cinquième expérience. On a fait usage de 5 litres de dissolution saturée avec du chlorure d'argent en suspension, d'un couple détaché formé d'un diaphragme rempli de zinc amalgamé ancien et d'une lame de fer-blanc, et de 4 couples (plomb et fer-blanc). L'appareil a fonctionné lentement pendant quinze heures à la température ordinaire. On a eu :

Produits.	Plomb argentifère.	Argent.
Couple détaché.......	4g,62	1g,21
4 couples............	6, 79	3, 27

Sixième expérience. 9 litres. Même diaphragme. Lames de fer-blanc. De six heures en six heures, on a enlevé les produits.

	Plomb argentifère.	Argent.
Premier produit.........	4g,50	1g,78
Deuxième produit.......	7, 00	2, 80
Troisième produit.......	6, 00	2, 62
Par litre 0g,80 d'argent..............		7g,20

On a retiré ensuite des 9 litres avec une lame de zinc 170 grammes de plomb, la totalité de ce métal. En résumé, on a obtenu en plomb :

1°......................	2,72
2°......................	4,20
3°......................	3,38
4°......................	170,00
	180,30

180,30 grammes pour 9 litres donnent par litre 20 grammes.

Septième expérience. On a opéré avec 2 litres d'une dissolution très-chargée de chlorure de zinc et un couple simple avec diaphragme en porcelaine, eau salée et zinc amalgamé.

On a retiré le précipité au bout de deux heures.

Il pesait 3g,43, et contenait en argent.	0g,150
Au bout de trois heures, il pesait 4g,1, et contenait en argent......................	0, 170
	0g,320

On a retiré par le zinc :

23 grammes de plomb contenant en argent	0, 154
Total de l'argent.............	0, 474

Cette expérience met en évidence ce fait important, comme l'ont démontré également plusieurs des expériences précédentes, que dans les premières heures du traitement électro-chimique les 0,75 de l'argent sont enlevés.

Solution saturée de sel marin, ou liqueur normale servant au traitement par voie humide des minerais d'argent et de plomb. La solution de sel ordinaire employée (chlorure de sodium) pour dissoudre le chlorure d'argent et le sulfate de plomb, est à son maximum de saturation; elle marque à la température ordinaire de l'air 25° à l'aréomètre de Beaumé.

Dans les différentes phases du traitement, on a des eaux salées qui n'ont pas le même degré aréométrique, et dont il faut compléter la saturation par une addition de sel marin. Pour se rendre compte des quantités à ajouter, nous avons donné ci-après un ta-

bleau qui fournit tous les documents que l'on peut désirer à cet égard.

EAU SALÉE à différents degrés de saturation.		DEGRÉS DE L'ARÉOMÈTRE marquant 25° dans l'eau saturée et 0 dans l'eau pure.	QUANTITÉ DE SEL contenu dans 1 litre du mélange.
EAU SATURÉE.	EAU SATURÉE mêlée avec EAU PURE.		
litres.	litres.	°	gr
15	0	25	324,87
15	1	24	304,56
15	2	23	286,65
15	3	22	270,72
15	4	21	256,47
15	5	20	243,65
15	6	19,5	232,05
15	8	18	211,85
15	10	17	194,92
15	12	16	180,48
15	15	15	162,43
15	17	14	152,28
15	20	13	139,20
15	22	12	131,70
15	25	11	121,82
15	30	10	108,29
5	15	7	81,21
4	15	6	68,39
3	15	5,5	53,58
2	15	4,5	38,22
1	15	3	21,65
0	15	0	0

La quantité de chlorure d'argent qui se dissout dans une solution saturée de sel ordinaire varie avec la température et avec la quantité d'autres sels qu'elle contient.

Suivant M. Davelouis, un poids donné d'une dissolution saturée de sel marin dissout à la température ordinaire une quantité de chlorure d'argent correspondant à 0,0008 d'argent, et à la température de l'ébullition 0,0017, à peu près le double ; ces proportions sont un peu trop considérables. Nous ne pensons pas que l'on puisse compter à la température ordinaire sur plus de 0,00066 du poids de l'eau salée, lorsque la solution de chlorure de sodium est pure, et le double à la température de l'ébullition.

Un litre d'une solution saturée de sel, à la température ordinaire, dissout 0g,807 de chlorure d'argent, correspondant à 0g,605 d'argent métallique.

Quant au sulfate de plomb, la solution de sel ordinaire en dissout

à la température ordinaire, par litre, environ une quantité correspondant à 2ᵍ,5.

La dissolution normale de sel marin ne se sature pour ainsi dire jamais, quand, au lieu d'opérer sur du chlorure d'argent pur, on prend du minerai préparé contenant divers sels métalliques, quelque temps qu'on le laisse en contact avec la dissolution, et en ayant le soin de l'agiter fréquemment. Suivant M. Duport, on n'arrive jamais à dissoudre plus des 0,66 de la quantité de chlorure d'argent pur qui se dissout ordinairement; mais on ne peut admettre cette base, attendu que la quantité dissoute dépend de la proportion des autres sels métalliques.

Pour établir exactement la quantité de chlorure d'argent qui peut se dissoudre dans une solution saturée de sel marin contenant déjà du plomb, nous avons pris 20 litres d'une solution saturée de sulfate de plomb et de chlorure d'argent dans l'eau salée, avec lesquels on a fait six expériences qui ont donné les résultats suivants :

Première expérience. On a pris 1 litre de la dissolution, dans laquelle on a mis un couple plomb et fer-blanc; on a retiré :

Plomb d'œuvre....................	0ᵍ,900
Argent (passé à la coupelle)..........	0, 555

Ce couple a été remplacé par un couple zinc et fer-blanc pour avoir le plomb :

Plomb retiré............................	19ᵍ,500
Argent laissé sur la coupelle................	0, 010
Argent qui se trouvait dans le litre d'eau salée.	0, 565

On a laissé dans les résidus les 0,018 de la teneur totale.

On voit encore ici que la presque totalité de l'argent a été retirée avec le couple fer-blanc et plomb.

Deuxième expérience. On a pris 2 litres pour faire fonctionner 2 couples semblables aux précédents et réunis; on a eu avec les couples plomb et fer-blanc :

Plomb d'œuvre...................	2ᵍ,05
Bouton de retour en argent.........	1, 30

On a eu avec les couples zinc et fer-blanc :

Plomb d'œuvre...................	47ᵍ,000
Argent contenu...................	0, 015
Teneur en argent des 2 litres........	1, 315
Teneur en argent d'un litre.........	0, 657

On a laissé dans le plomb, lors de première opération, les 0,0119 de la teneur totale. Même observation que ci-dessus à l'égard de l'argent retiré dans la première opération.

Troisième expérience. 4 couples semblables réunis en pile ont fonctionné de la même manière; 4 litres de la solution saturée étaient en expérience.

On a eu avec les 4 couples plomb et fer-blanc :

Plomb d'œuvre....................	3g,68
Argent coupellé..................	2, 23

Avec les 4 couples zinc et fer-blanc :

Plomb en éponge................	86g,50
Argent contenu dans le plomb.....	0, 09
Argent contenu dans les 4 litres....	2, 247
Argent contenu dans un litre......	0, 562
L'argent resté dans le plomb est les de la teneur totale.	0, 008

Dans les expériences précédentes, on avait opéré sans diaphragmes, mais on a cru devoir les recommencer avec des diaphragmes en toile à voile, dans lesquels se trouvait le plomb ou le zinc.

Quatrième expérience. Avec un couple plomb et fer-blanc :

Plomb d'œuvre....................	0g,9
Argent coupellé..................	0, 6

Avec un couple zinc et fer-blanc :

Plomb en éponge.................	24g,000
Argent laissé.....................	0, 024

On a laissé dans le plomb les 0,038 de la teneur totale.

Cinquième expérience. Avec 2 couples plomb et fer-blanc :

Plomb d'œuvre....................	1g,80
Argent..........................	0, 21

Avec 2 couples zinc et fer-blanc :

Plomb en éponge.................	53g,000
Argent contenu...................	0, 042
Argent dissous...................	1, 252
Pour un litre.....................	0, 626

On a laissé dans le plomb les 0,035 de la teneur totale.

Sixième expérience. Enfin, dans un litre de la dissolution saturée, on a plongé seulement une lame de plomb. On a retiré ;

Bouton métallique.................	0g,80
Bouton d'argent coupellé............	0, 55

En substituant à la lame de plomb une lame de zinc, on a eu :

Plomb en éponge..................	26g,000
Argent contenu....................	0, 047
Argent dissous dans 1 litre........	0, 597

On a laissé dans le plomb, après la première opération, les 0, 08 de la teneur totale.

En résumé, dans les six expériences, 1 litre a donné en argent :

1°	0,565	0g,605 en moyenne.
2°	0,657	
3°	0,562	
4°	0,624	
5°	0,626	
6°	0,597	

On peut conclure de là que, dans le traitement des galènes argentifères, quand l'eau salée est saturée de sulfate de plomb et de chlorure d'argent, on doit retirer en moyenne 0g,605 d'argent par litre de la dissolution saturée, et 6k,05 par dix mille litres. Ce chiffre diffère peu de celui qu'on a donné page 369.

En moyenne, on peut admettre qu'un litre de liqueur normale dissout une quantité de sulfate de plomb correspondant à 21g,5 de plomb.

On voit encore qu'en traitant la dissolution avec 1 couple plomb et fer-blanc on retire immédiatement 0,98 de la teneur en argent.

La présence des sels métalliques dans l'eau salée diminue sans aucun doute sa faculté dissolvante pour l'argent, comme on va le voir.

Faculté dissolvante de l'eau salée quand elle renferme différents sels. M. Davelouis a déterminé la faculté dissolvante de l'eau salée pour différents sels métalliques qui se trouvent assez ordinairement dans les minerais d'argent et pour le chlorure d'argent.

Voici les résultats qu'il a obtenus pour une partie d'eau salée :

Sulfate de soude..........	0,0464,	chlorure d'argent,	0,00077
Chlorure ferrique..........	0,0503,	id.	0,00071
Chlorure cuivreux.........	0,0210,	id.	0,00042

Chlorure de plomb........ 0,0205, chlorure d'argent, 0,00049
Sulfate de plomb.......... 0,0211, id. 0,00054

La teneur en chlorure d'argent quand l'eau salée renferme du sulfate de plomb est évidemment trop faible, d'après ce qu'on a vu précédemment.

Les indications suivantes servent à donner une idée du degré de saturation de la dissolution de chlorure d'argent :

Un volume d'une solution saturée de sel marin et de chlorure d'argent étendu du même volume d'eau donne un précipité opalin, fort intense, qui laisse déposer peu à peu, quelques minutes après, de légers flocons de chlorure d'argent.

Dans la solution saturée augmentée de son volume d'eau salée si l'on y ajoute encore un volume d'eau, le précipité est léger.

Avec 2 volumes d'eau salée saturée de chlorure d'argent et 1 volume d'eau, le précipité est à peine sensible.

Ces indications peuvent être utiles dans la pratique, si l'on opère toujours avec le même vase servant d'étalon; car il sera facile de reconnaître par approximation si la solution d'eau salée renferme moitié ou le tiers de la quantité de chlorure d'argent nécessaire pour la saturation.

Une solution saturée de sel marin et de chlorure d'argent, étendue de quatre fois son volume d'eau, donne un précipité blanc, mat, assez marqué; avec 6 volumes il paraît être de même intensité. On peut, en s'exerçant, à la simple vue reconnaître la quantité de chlorure d'argent dissoute dans une solution de sel marin, en l'étendant d'eau.

Pour se faire une idée de la quantité d'eau salée nécessaire pour opérer le traitement électro-chimique, on peut se baser sur les considérations suivantes :

36 kilogrammes de minerai chloruré de Fresnillo ont exigé 390 litres d'eau salée, ou environ 11 litres pour 1 kilogramme; ce qui demande pour 60,000 kilogrammes du travail journalier du Fresnillo 660,000 litres, quantité qu'il faut au moins tripler, attendu qu'il doit en exister autant, 1° dans les récipients où se trouve le minerai; 2° dans ceux où s'opère la décomposition électro-chimique; 3° dans les dissolutions à épurer. Il faudra donc de disponibles au moins 1,980,000; ce qui représente en sel marin 660,000 kilogrammes de sel, dont la valeur, au Mexique, à raison de 4 piastres $\frac{3}{4}$ les 100 kilogrammes, représente une somme de 31,450 piastres ou 170,000 francs, somme qui n'est pas exorbitante quand il s'agit d'une très-grande exploitation.

Consommation du sel marin. M. Duport, qui s'est beaucoup occupé au Mexique de la consommation du sel marin dans le traitement électro-chimique des minerais d'argent et de plomb, a trouvé qu'en faisant passer 1 litre d'eau salée sur 100 grammes de minerai trituré, si l'on décante quand ce dernier est reposé, il manquait 0,073 d'eau, renfermant 0,0225 de sel.

Supposons que, pour retirer le plus possible de ce sel, on ajoute d'abord 75 grammes d'eau, et qu'on remue de manière à obtenir une demi-saturation qui enlèverait la moitié des 25 grammes de sel; en répétant deux fois la même opération, il ne restera plus que 0,03 à 0,04 de sel du poids du minerai: on sera donc dans la nécessité d'évaporer environ 180 grammes d'eau pour chaque 100 grammes de minerai, ce qui représente pour un travail de 60,000 kilogrammes, comme celui du Fresnillo, 118,000 litres d'eau à évaporer pour vingt-quatre heures. Au Mexique, sous une pression moindre qu'au niveau de la mer, avec une température qui est convenable, cette opération est possible.

Emploi du fer blanc. Dans les essais électro-chimiques avec des appareils simples, en se servant de lames de cuivre comme éléments électro-négatifs, on remarque, comme on l'a déjà dit, que fréquemment il y a adhérence partielle des précipités sur ces lames, ce qui en rendait quelquefois le lavage difficile.

On remédie à cet inconvénient en substituant au cuivre des lames de fer-blanc sur lesquelles les adhérences sont presque nulles. L'étain est si peu attaqué par les dissolutions qu'après plusieurs opérations les plaques conservent entièrement le poli, excepté dans les endroits où la brosse a pu former des rainures peu profondes. En ayant de larges feuilles préparées avec un étamage plus épais, nous pensons que leur durée serait considérable. Nous rappellerons que le fer-blanc ne peut servir qu'en opérant à froid; car à chaud l'étain est attaqué et ensuite le fer.

Emploi du zinc amalgamé. On accélère beaucoup la décomposition électro-chimique des sels de plomb et d'argent en opérant comme il suit: on sait que lorsqu'on met les lames de zinc avec de l'eau salée dans les tonneaux de cuir ou de porcelaine dégourdie plongeant dans des vases renfermant les dissolutions métalliques où plongent des lames de cuivre ou de fer étamé mises en communication avec des lames de zinc, l'action décomposante est d'autant plus prompte que le zinc est plus fortement attaqué. Cette condition est remplie quand la surface est parfaitement décapée,

ce qui arrive dans les premiers moments. Au bout d'un certain temps, on est obligé de nettoyer les lames de zinc et de changer les dissolutions des diaphragmes, qui finissent par être surchargées de sulfate de zinc.

On évite ces inconvénients en même temps qu'on a des effets constants en opérant comme il a déjà été dit : au lieu de mettre les lames de zinc dans les tonneaux de cuir ou autres diaphragmes, on y place des barreaux de zinc, des rognures ou tous autres morceaux du même métal, de manière à en remplir presque entièrement la capacité; puis on remplit les vides avec du mercure, qui forme bientôt un amalgame, en sorte que toute la capacité du diaphragme est remplie métalliquement.

Si l'on met un des barreaux de zinc en communication avec le système des lames de cuivre, on a des effets immédiats et constants. La dissolution des sels de plomb et d'argent dans l'eau salée agit par l'intermédiaire de la paroi sur le zinc sans toucher au mercure, qui n'est là que pour conserver au premier son brillant métallique et empêcher le liquide d'entrer dans le diaphragme. La quantité qui pénètre dans les cylindres de porcelaine dégourdie est insignifiante. La plus grande partie, et nous pouvons dire presque tout le sulfate de zinc formé, passe dans le tonneau où se trouve la dissolution métallique. Lorsqu'on retire, au bout d'un certain temps, les barreaux de zinc dont la surface est amalgamée, ils sont rongés et brillants à leur surface. Au moyen de cette disposition, les effets sont constants, énergiques; et comme il n'adhère aucun corps étranger au zinc, on peut réunir facilement 2, 3, 4 éléments pour former une pile capable d'augmenter considérablement les effets, ce qui ne peut se faire aussi facilement dans l'ancien système. L'on peut objecter qu'il faut employer du mercure, et peut-être une grande quantité, attendu que, dans les exploitations comme celle de Guanaxuato, il sera nécessaire d'avoir un grand développement de surface d'amalgame de zinc. On répond à cette objection qu'il faut bien se garder de construire des tonneaux ou diaphragmes offrant une grande capacité, attendu qu'il ne faut que des surfaces. Ainsi, plus les diaphragmes seront minces, moins il faudra de mercure, et plus on pourra donner d'étendue aux éléments électropositifs, et plus on activera la décomposition électro-chimique. Supposons un diaphragme de 1 mètre de long, de 1 mètre de profondeur et de $0^m,05$ de large : on peut mettre assez de zinc pour n'avoir besoin que d'une couche de quelques millimètres de mercure le

long des parois. Or la capacité de ce diaphragme est 50,000 centimètres cubes, et, si l'on suppose qu'il soit nécessaire de ne mettre que $\frac{1}{20}$ de mercure pour remplir tous les vides, il faudrait donc 2,500 centimètres cubes de mercure ou 33^k,750 grammes, le reste de la capacité étant rempli avec du zinc qui occuperait 47,500 centimètres cubes. Sa densité étant de 7 environ, il s'ensuivrait que le zinc y entrerait pour 332 kilogrammes. Mais on peut réduire le volume de zinc au cinquième, au dixième, si on le veut, en mettant au milieu du diaphragme une forme en bois. En supposant donc un développement de 1,000 mètres de ces diaphragmes, ce qui est immense, il faudrait 33,000 kilogrammes de mercure et 33,200 kilogrammes de zinc; mais jamais il ne sera nécessaire d'employer d'aussi grands développements de surface dans aucune des mines d'Amérique.

Le mercure n'est nullement consommé; il ne sert réellement que d'intermédiaire entre le zinc et la dissolution métallique, afin que la surface de zinc soit toujours très-nette. On remplace le zinc, au fur et à mesure qu'il est détruit, afin de conserver à l'amalgame son volume.

Il faut que la plaque amalgamée, le châssis qui supporte les lames de zinc ou le diaphragme soient tenus à une distance telle que le zinc amalgamé ne puisse rencontrer les précipités, car toutes les fois que cela arrive il se forme de l'amalgame de plomb et d'argent, et cet amalgame agit comme pôle négatif. On doit placer les plaques, auxquelles on peut donner 1 à 1 ½ centimètre d'épaisseur, dans un châssis dont le pied est terminé en boîte d'un décimètre environ de hauteur, pour recevoir les débris de la lame quand elle se désagrége. Le zinc amalgamé a la propriété, bien que recouvert de mercure, d'être attaqué successivement par l'eau salée, et le mercure superficiel reste toujours adhérent à la partie restante des plaques. Nous concevons très-bien l'inconvénient qu'il y aurait à employer simplement dans les fosses ou grandes cuves des plaques de zinc amalgamé avec leur châssis; car, attendu que les précipités métalliques prennent beaucoup d'accroissement, on ne pourrait jamais être assuré de mettre les plaques hors de leur portée; mais on peut obvier facilement à cet inconvénient en plaçant les plaques dans des sacs de forte toile à tissu moins serré, si l'on veut, que les toiles à navire; on éviterait par ce moyen et le contact du zinc amalgamé avec les précipités métalliques et la perte des fragments de zinc amalgamé, quand ces plaques, étant fortement atta-

quées et ayant fonctionné longtemps, viendraient à se désagréger.

Que fera-t-on des fragments de plaques qui se trouvent au fond des sacs? Il ne peut y avoir perte de mercure, attendu que ce métal en couche très-mince sur le zinc n'a pour but que de rendre plus active l'action de l'eau salée sur le zinc et de rendre parfaitement uniforme cette action, la surface du zinc étant alors identique dans toutes ses parties. Ce qu'il y a de particulier, c'est que le zinc, quoique étant amalgamé, est plus électro-positif que s'il ne l'était pas. Pour se faire une idée du mode d'action du zinc amalgamé dans les phénomènes électro-chimiques, on n'a qu'à mettre un couple zinc et cuivre, et un autre de zinc amalgamé et de cuivre de même dimension dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique; si l'on recueille les gaz, on reste convaincu de l'exactitude de ces assertions. Revenons aux fragments de zinc : Supposons que la plaque soit désagrégée, c'est-à-dire, réduite en fragments plus ou moins gros : il s'en trouvera de plus ou moins grande dimension, on en sera quitte alors pour mettre une nouvelle lame de zinc amalgamé, qui, étant en contact avec les fragments, concourra en même temps que ceux-ci à la production du courant électrique, en sorte que la plaque se consommera ainsi que les fragments. On finira, bien entendu, par décomposer entièrement les fragments. Quand cela arrivera, il y aura alors un excès de mercure dans le sac, pour éviter qu'il ne s'en perde, il faudra que le fond du sac repose sur un châssis terminé en boîte dont on a déjà parlé. Supposons maintenant qu'après un certain temps il y ait une grande quantité de fragments de zinc amalgamé que l'on ne pourrait utiliser; dans ce cas, il faudrait exprimer le plus de mercure au moyen de peaux, puis décomposer l'amalgame. Ce qu'il y aurait de mieux à faire ensuite serait de fondre ces fragments, de recueillir le mercure qui pourrait se volatiliser, et d'en former des plaques amalgamées qui pourraient servir dans des opérations ultérieures.

Les expériences suivantes, faites avec le zinc amalgamé et la lame de fer-blanc, serviront à montrer les avantages qui résulteront pour la pratique de leur emploi simultané : on a pris d'abord une lame de zinc amalgamé de 5 millimètres environ d'épaisseur et présentant une surface de 137$^{c.c.}$,50, deux lames de fer étamé présentant une surface de 343$^{c.c.}$,75, et 3 litres d'une solution saturée de chlorure d'argent et renfermant une petite quantité de sulfate de plomb. Il n'a pas fallu plus de 15 à 18 heures pour réduire le

métal, réduction qui est toujours plus lente quand l'argent n'est pas mélangé d'une certaine quantité de plomb. Les lames de zinc amalgamé étaient recouvertes çà et là d'un précipité extrêmement léger provenant du précipité qui surnage dans le liquide, et qui, se déposant sur l'élément positif, diminue l'intensité du courant.

Ce résultat, tout en montrant les avantages du zinc amalgamé, annonçait qu'il fallait soustraire le zinc amalgamé au contact du précipité électro-chimique. On y parvient en faisant usage d'un diaphragme en toile, comme nous l'avons déjà dit; la surface de ces lames reste toujours parfaitement claire, et il paraît, d'après le résultat de plusieurs expériences, que le mercure, au fur et à mesure qu'il abandonne le zinc qui est dissous, s'attache à la partie qui est au-dessous, en sorte que la lame reste toujours amalgamée. Dans une expérience où l'on a opéré avec les mêmes lames et 2 litres $\frac{1}{2}$ de dissolution saturée de chlorure d'argent, il n'a pas fallu plus de 12 heures pour en opérer la réduction. La surface du zinc amalgamée est restée constamment nette. L'expérience a été recommencée avec une solution saturée de chlorure d'argent et de sulfate de plomb: en 7 heures la décomposition des sels métalliques était complète. Dans une autre expérience on a substitué au diaphragme en toile un diaphragme en porcelaine dégourdie rempli de zinc amalgamé, l'opération a duré plus de 48 heures.

Séparation des métaux en dissolution dans l'eau salée. Avant d'exposer les méthodes électro-chimiques employées pour séparer les uns des autres les métaux en dissolution dans l'eau salée, nous allons indiquer quelques-unes des conditions auxquelles est soumise la décomposition électro-chimique d'une solution renfermant plusieurs combinaisons métalliques.

On a vu, page 41, que lorsqu'on soumet à l'action d'un courant à force constante une dissolution composée de 1 équivalent de nitrate d'argent et de 2, 4, 8, 16, 32, et 64 parties de nitrate de cuivre dans 100 parties d'eau distillée, le nitrate de cuivre ne commence à être décomposé que lorsqu'il se trouve dans la solution un peu plus de 60 équivalents de ce composé pour 1 équivalent de nitrate d'argent. En continuant à augmenter les proportions de nitrate de cuivre, on arrive à un terme où le dépôt renferme des équivalents égaux de cuivre et d'argent. Le courant a donc dû se partager en deux parties égales, puisque les équivalents des corps, étant associés à des quantités égales d'électricité, n'ont pu être séparés que par des courants égaux en intensité. Quand il se trouve dans

la solution 1 équivalent de nitrate d'argent et 86 de nitrate de cuivre, on obtient 1 équivalent d'argent et 2 de cuivre.

Les résultats de ces expériences montrent que, dans les solutions qui renferment plusieurs composés métalliques, il est possible, en proportionnant les rapports de ces composés, d'obtenir un dépôt électro-chimique qui ne renferme que l'un des métaux ou des mélanges en diverses proportions des métaux dissous. Nous allons indiquer d'autres moyens de séparer les métaux.

Lorsque la galène argentifère a été grillée avec pyrites et sel marin pour chlorurer l'argent et sulfater le plomb, et que l'on a effectué la dissolution dans une solution saturée de sel marin, si l'on soumet immédiatement la dissolution, dans un appareil simple, à l'action d'un couple zinc et cuivre, le plomb se dépose sur les lames de cuivre en même temps que l'argent, et alors il faut avoir recours à la coupellation pour séparer les deux métaux. Trois méthodes électro-chimiques peuvent être employées pour effectuer cette séparation.

Première méthode. En plongeant dans la dissolution des lames de plomb, l'argent se dépose peu à peu sur leur surface, avec formation de chlorure de plomb; mais il arrive un instant où l'action est tellement ralentie par suite du dépôt formé, que l'action décomposante du plomb devient à peu près nulle, ce qui est un inconvénient. Quand l'argent a été ainsi retiré, on traite la dissolution avec un couple zinc et cuivre, pour avoir le plomb et l'argent qui n'a pu être enlevé en premier lieu.

En opérant sur 2 litres d'une dissolution saturée de sulfate de plomb et de chlorure d'argent dans l'eau salée, avec des lames de plomb, on a obtenu en deux jours un précipité grisâtre pulvérulent qui a donné à la fonte un bouton d'argent pesant 1g,344. On a retiré en outre avec le couple voltaïque 6g,4 de plomb, lesquels passés à la coupelle ont laissé un bouton de retour pesant 0g,012; ainsi pour 1344 d'argent retiré, on a laissé 12 d'argent ou $\frac{1}{112}$ de la teneur totale, ce qui est déjà une très-grande approximation. Cette méthode est lente et exige de prendre une très-large surface de plomb. L'emploi du cuivre, au lieu du plomb est moins avantageux, en ce qu'il introduit du cuivre dans la dissolution.

Deuxième méthode. En employant immédiatement un couple zinc et cuivre, on précipite tout le plomb et l'argent de la dissolution; mais, si l'on substitue au zinc le plomb, on précipite l'argent avec une faible partie de plomb, qui est entraîné par le premier métal.

On a traité par une certaine quantité d'eau salée 1 kilogramme de minerai de San-Clemente grillé et une pareille quantité de galène également grillée; 4 litres de la dissolution ont été soumis à l'action d'un couple plomb et fer-blanc, en chauffant au bain-marie pour activer l'action.

Le précipité métallique retiré pesait, après la fonte, 11g,40, qui ont donné à la coupellation 1g,62 d'argent. On avait donc obtenu un plomb d'œuvre riche en argent.

La dissolution dont on avait retiré l'argent, ayant été traitée de nouveau avec un couple zinc et fer-blanc, a donné 37g,2 de plomb en éponge, renfermant 0g,0646 d'argent.

Or, les 4 litres de la dissolution renfermaient en argent :

Premier dépôt....................	1g,6200
Deuxième dépôt..................	0 ,0446
	1g,6646

Il résulte de là que la première opération a enlevé les 0,965 d'argent, en sorte qu'il n'est resté dans le plomb retiré dans la seconde opération que les 0,025. On enlève donc ainsi la plus grande partie de l'argent avec un couple plomb et fer-blanc.

Les expériences suivantes montreront les avantages qu'il peut y avoir à employer le couple plomb et fer étamé.

4 litres de la même dissolution ont été mis en expérience avec un couple plomb et argent. Le précipité électro-chimique obtenu, passé à la coupelle avec addition de plomb, a laissé un bouton d'argent pesant 2g,261 ; soit, fourni par litre 0g,552. La dissolution n'était pas complétement épuisée.

On a substitué le zinc au plomb, pour retirer le plomb et l'argent qui pouvaient s'y trouver encore. On a obtenu 21 grammes de plomb en éponge, qui ont donné à la fonte avec flux noir 18 grammes, lesquels, passés à la coupelle, ont donné un bouton de retour pesant 0g,078. On a donc laissé dans le plomb 0,036 de la teneur en argent. Si l'on eût prolongé l'action électro-chimique, on n'aurait laissé que des quantités insignifiantes d'argent dans le plomb.

On a grillé 1 kilogramme de minerai d'argent de San-Clemente très-pyriteux avec 1 kilogramme de galène avec gangue et 10 p. 100 de sel marin. La teneur du mélange était de 0,0009 en argent. On a pris 4 litres de la dissolution de ces minerais dans l'eau salée qu'on

a mis en expérience avec un couple plomb et fer-blanc ; puis on a chauffé au bain-marie pour accélérer l'action électro-chimique.

On a retiré un précipité métallique qui a donné à la fonte un culot pesant	11g,40
Ce culot a laissé sur la coupelle un bouton de retour pesant	1g,62
La dissolution plombique, traitée avec un couple zinc et fer-blanc, a donné un précipité de plomb pesant.	37g,20
Ce précipité, passé à la coupelle, a laissé un bouton de retour pesant	0g,044

On a donc laissé dans le plomb 0,024 de l'argent contenu dans le mélange des deux minerais ; perte qui est assez faible.

Cette expérience prouve de nouveau qu'en employant un couple plomb et fer-blanc, on retire un plomb d'œuvre très-riche, puisqu'il renferme environ 0,14 de son poids d'argent. En traitant ainsi les galènes, on peut retirer l'argent, et perdre ensuite le plomb, si l'on ne trouve pas d'avantage à le recueillir.

Il était important de savoir jusqu'à quel point il y avait avantage, dans le traitement électro-chimique, à employer un ou plusieurs couples plomb et fer-blanc. Les expériences suivantes fixeront les idées à cet égard :

Chaque couple était composé d'une lame de plomb et de fer-blanc et d'un litre de la dissolution.

1° 1 couple a donné :

	1° Plomb en éponge	19g,50
	2° Argent retiré de la coupelle	0 ,90

2° 2 couples fonctionnant ensemble ont produit :

	1° Plomb en éponge	47g,50
	2° Bouton de retour en argent	1 ,30
Par couple :	Plomb	23 ,75
	Argent	0 ,65

Il y a eu peu de perte dans la coupellation.

3° 4 couples fonctionnant ensemble :

	1° Plomb en éponge	86g,50
	2° Bouton de retour	2 ,23
Par couple :	Plomb	21 ,60
	Argent	0 ,56

4° 1 couple avec diaphragme et eau salée :

	1° Plomb en éponge...........	24g,00
	2° Bouton de retour...........	0 ,60
5° 2 couples avec diaphragmes :		
	1° Plomb en épongè............	53g,00
	2° Bouton de retour............	1 ,21
Pour un couple :	Plomb........................	26 ,50
	Argent........................	0 ,65
6° 1 couple avec plomb seulement :		
	1° Plomb en éponge............	26g,00
	2° Bouton de retour...........	0 ,80

Des six appareils mis en expérience, le premier, celui qui était composé d'un seul couple, a donné 0g,9 d'argent pour 19g,5 de plomb en éponge, tandis que les autres appareils avec deux ou quatre couples, avec un couple et un diaphragme, ou avec un couple et du plomb seulement, ont donné sensiblement les mêmes résultats.

Plomb en éponge.................	24,37
Argent.........................	0,65

Il semblerait résulter de là qu'il faudrait mieux employer l'appareil fonctionnant avec un couple plomb et fer-blanc que deux ou plusieurs couples.

Troisième méthode. Cette méthode est fondée sur la propriété que possède un couple zinc et fer-blanc de précipiter dans les premiers instants de la décomposition électro-chimique la plus grande partie de l'argent contenu dans la dissolution. Les expériences que nous avons rapportées page 369, montrent qu'en arrêtant à temps la décomposition électro-chimique et recueillant le précipité, on a un plomb d'œuvre très-riche, renfermant tout l'argent, à quelques centièmes près. Nous nous bornons à cette indication qui suffit, puisque la base de la méthode repose sur un fait démontré.

CHAPITRE IV.

Description d'une usine électro-chimique pour le traitement des minerais d'argent de plomb et de cuivre.

Description de l'usine. Après avoir exposé les principes électro-chimiques à l'aide desquels on parvient à extraire l'argent et le plomb de leurs minerais respectifs, ainsi que le cuivre, il faut actuellement démontrer la possibilité de traiter annuellement des masses considérables de minerai, comme à Guanaxuato et au Fresnillo. L'établissement de l'usine dépend des ressources du pays en bois, briques, pierres, ou en argile.

Lorsque l'on peut se procurer du bois avec facilité, on construit de grands bassins en madriers, qui peuvent avoir des dimensions considérables, comme on peut le voir dans les salines de l'Est, où les baissoirs qui servent à conserver l'eau salée au maximum de saturation peuvent avoir chacun une capacité de 300,000 litres. En admettant que chaque litre ne contient qu'une quantité de chlorure d'argent correspondant à 0g,500, un seul bassin pourrait fournir dans une seule opération 150 kilogrammes d'argent.

On a représenté, fig. 146, 147 et 148, les plans et les coupes d'une usine électro-chimique sur le modèle de celle qui a été construite à Grenelle, et dans laquelle on a traité plus de 20,000 kilogrammes de minerais d'argent du Mexique, du Pérou et d'Europe. Dans cette usine, on a fait usage de cuves au lieu de bassins, mais la disposition des parties reste la même, quelle que soit la forme que l'on donne aux récipients.

On commence par disposer une aire carrée, bitumée ou dallée avec soin, de 32 mètres de côté, afin que les eaux salées répandues pendant les manipulations des diverses opérations puissent être recueillies dans des bassins spéciaux.

A, A sont deux grandes cuves en bois ou réservoirs d'eau salée,

cerclées avec des cercles en bois et non en fer, dont la prompte altération par l'eau salée les mettrait promptement hors de service. Ces cuves doivent être bitumées autant que possible intérieurement, et même extérieurement. Des cuves avec des douves en chêne sec, parfaitement jointes et de la contenance de 3,000 litres, ont conservé cependant sans fuite de l'eau salée pendant trois ans. A la manufacture de tabac de Paris, on conserve pendant des années des cuves remplies d'eau salée d'une contenance dix fois plus considérable. Les cuves de l'usine que nous décrivons ont 4 mètres de hauteur et un diamètre moyen d'environ 4 mètres. Leur contenance est donc chacune d'environ 48,000 litres.

R, aire bitumée, sur laquelle le minerai chloruré est mêlé avec de l'eau salée, avant d'être mis dans les cuves BB à l'aide de rigoles mobiles en bois. Les cuves B, dites *cuves à minerai*, au nombre de six, ont 3 mètres de hauteur et un diamètre moyen de $2^m,8$; leur contenance est d'environ 17,500 litres. Les six cuves représentent donc une capacité de 105,000 litres.

L'aire R est encore destinée à recevoir les eaux salées des deux grandes cuves A, au moyen de pompes établies dans leur intérieur, et qui ne sont pas marquées sur le plan. On a indiqué seulement les conduits *a*, *a* par lesquels s'écoulent les dissolutions.

Le minerai et les eaux salées étant introduits dans les cuves B. On mélange le tout, afin de dissoudre le chlorure d'argent, avec un agitateur composé d'un axe vertical mobile. Cet axe passe dans deux traverses percées convenablement pour qu'il puisse tourner sans trop de résistance. On ne peut employer de pivot reposant au fond de la cuve, attendu que ce pivot et la chape seraient promptement détruits par l'action corrosive de l'eau salée. Le long de cet axe glisse, au moyen d'une crémaillère, une pièce s'emboîtant dans l'axe, et à laquelle est adaptée une roue horizontale formée de plusieurs rayons et de traverses munies de dents en bois destinées à diviser le minerai pendant qu'elle est en mouvement.

L'agitateur est mis en mouvement au moyen d'un engrenage indiqué dans les coupes fig. 47 et 48, et d'une manivelle *m*. Pour faire mouvoir convenablement cet engrenage, on établit deux planchers, où se placent les hommes employés à cette manœuvre. Avant de mettre le minerai dans la cuve, on élève le plus haut possible la roue de l'agitateur, afin de ne pas engager ses dents dans le minerai; puis, quand on veut remuer la masse, on la descend peu à peu, en tournant chaque fois la manivelle, pour délayer peu

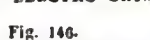


Fig. 146.

à peu la masse, en allant de haut en bas. Quand l'opération est terminée, on retire l'agitateur, afin d'éviter que la roue ne s'engage dans le minerai quand il se dépose.

On laisse reposer la dissolution, et, quand elle est claire, on la décante avec des siphons dans les cuves *c*, *c*, fig. 148, de $2^m,5$ de hauteur et de $2^m,3$ de diamètre moyen. De ces cuves, on la transporte dans l'appareil électro-chimique, ou appareil décom-

Fig. 147.

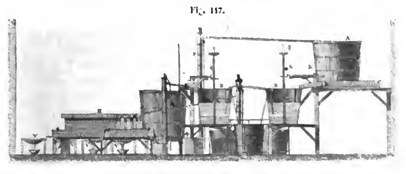
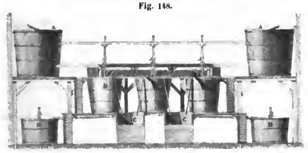


Fig. 148.



posant H, en faisant agir les pompes P', P', et en se servant des conduits *a*, *a*, *a'*, *a'*.

Cet appareil occupe un espace de 10^m,5 de long sur 9^m,2 de large; il est établi sur une aire en briques bitumées, et se compose de deux parties, se sous-divisant chacune en plusieurs autres. La première se compose :

1° D'un réservoir A'A', en fer à cheval, dont les côtés sont construits en briques bitumées, et dans l'intérieur duquel se trouve un autre réservoir dont les côtés sont également en briques bitumées. Ce réservoir intérieur est partagé en compartiments, au moyen de briques bitumées, dans lesquels doivent être placés les couples électro-chimiques. Ces compartiments ont chacun 1 mètre cube de capacité, et, comme leur nombre est de 34, leur capacité en totalité est de 34,000 litres. Toutes les fosses communiquent ensemble au moyen de petites ouvertures d'un centimètre carré, de sorte que lorsque l'eau salée s'écoule par les conduits *aa*, *a'a'*, elle se rend d'une fosse dans l'autre, et finit par remplir tout le réservoir.

2° De robinet, *t*, *t* en bois servant à faire passer les eaux salées qui ont été traitées des fosses qui les renferment dans une auge qui entoure le réservoir, et dont le fond est un peu plus élevé que le sien, afin que les précipités métalliques ne puissent s'écouler.

De cette auge, les eaux se rendent dans un réservoir I, I, au moyen de robinets, où elles déposent le peu de matières métalliques qui ont pu être entraînées par les eaux. De là, elles se rendent dans un autre réservoir GG, où se trouve une pompe P, qui sert à les transporter dans deux cuves E, E, de dimensions à peu près égales à celles des cuves A et A, et dans lesquelles on les purifie quand elles sont chargées de chlorure de zinc. De ces cuves elles passent dans d'autres réservoirs, où on les reporte avec les pompes P″ P″ dans les réservoirs primitifs A, A.

Les cuves *c*, *c*, servent à recevoir les eaux des cuves B, qui ayant passé sur des minerais en partie épuisés, sont reportées sur des minerais encore chargés de sels métalliques, au moyen des pompes P, P. Les corps de pompe sont munis de tuyaux de conduite qui permettent de déverser les eaux dans l'une quelconque des cuves B.

D, D, cuves de décharge, au nombre de quatre, dans lesquelles se rendent les minerais épuisés, en les faisant passer dans les conduits *t*″, *t*″, qui correspondent à des ouvertures pratiquées au fond des cuves B et fermées avec de fortes bondes formant-soupapes.

On laisse dans les minerais assez d'eau salée pour leur donner une consistance boueuse ou demi-liquide, afin que l'écoulement puisse s'effectuer facilement. Pendant que cette opération a lieu on fait agir continuellement les agitateurs. Les boues une fois rendues dans les cuves D, D, D, D, on y fait arriver de l'eau pour les laver; on met à cet effet en mouvement les agitateurs qui y sont placés. Quand le minerai est suffisamment reposé, on décante les eaux, que l'on reçoit dans des bassins particuliers. On continue le lavage jusqu'à ce que les minerais ne renferment plus que des quantités de sel insignifiantes, après quoi on les enlève.

La seconde partie de l'usine qui est l'appareil décomposant proprement dit, est disposée comme il suit : dans chacune des fosses de 1 mètre cube de capacité se trouve un cylindre en toile à voile, ou en toute autre matière perméable, de 1^{m},1 de hauteur et de 0,4 de diamètre. Ces cylindres sont remplis d'eau salée sur une hauteur de 1 mètre.

Dans l'eau salée plonge une lame de zinc enroulée en spirale ;

ou mieux, pour ne pas avoir de déchet, on assujettit à une rondelle en bois fixée au fond du cylindre, et dans laquelle on a pratiqué des entailles, des plaques de zinc de 5 à 6 millimètres au moins d'épaisseur. Toutes ces plaques communiquent ensemble au moyen de lames ou fils de cuivre soudés à leurs extrémités supérieures.

Des lames de cuivre sont placées également dans chaque fosse autour des diaphragmes, et mises en communication avec les zincs de la fosse contiguë, et ainsi de suite jusqu'à ce que le circuit soit fermé. Les appareils simples sont donc réunis de manière à former une pile. L'appareil est représenté en plan et coupe, fig. 149 et 150, où l'on trouve également les plans et coupes de deux fosses contiguës, avec l'indication des lames de cuivre et des lames de zinc communiquant ensemble par l'intermédiaire de capsules en bois M, remplies à moitié de mercure, fermées avec des couvercles également en bois et percés de trous par lesquels passent des fils de cuivre en relation avec les lames de zinc et celles de cuivre.

Fig. 149.

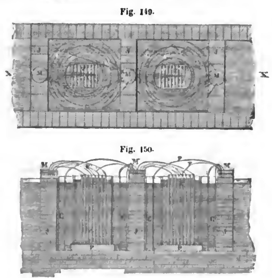


Fig. 150.

Aussitôt que la décomposition électro-chimique est terminée, on ouvre les robinets des fosses pour les vider; les eaux s'écoulent dans le réservoir I, et de là dans le réservoir G, d'où, avec les deux pompes P, P, on les transporte dans les cuves E, E, dites d'épura-

tion. Si elles n'ont pas besoin d'être épurées, on les fait passer immédiatement dans les réservoirs A, A, au moyen des pompes P″ P″. Cela fait, on procède à l'enlèvement des précipités métalliques qui se trouvent dans les trente-quatre fosses, ainsi qu'au lavage des lames de cuivre, dans le cas seulement où elles sont trop chargées de dépôt. Les précipités métalliques sont retirés avec de grandes cuillers de bois, déposés dans des sceaux et transportés sur des filtres en toile V, au nombre de huit. Les eaux salées provenant du filtrage sont reportées dans le réservoir E. On lave ensuite à grande eau les précipités, afin d'enlever l'eau salée dont ils sont imprégnés; car, si on laissait du sel, l'argent se chlorurerait. Les eaux de lavage, suivant leur degré aréométrique, sont reportées dans les bassins d'évaporation, et on a l'attention de réunir ensemble celles qui ont le même degré. Le lavage terminé, on étend les précipités sur des aires pour les faire sécher s'ils ne sont pas plombeux, sans quoi ils s'oxyderaient rapidement; on procède ensuite à la fonte. S'ils sont plombeux, il faut fondre immédiatement avec du poussier de charbon, quand ils sont encore humides.

Le lavage des lames de cuivre se fait sur des plans inclinés T. Les plans inclinés reposent sur quatre pieds; le côté le plus bas et les côtés latéraux sont garnis de planches afin de retenir les eaux de lavage et le précipité métallique. Du côté le plus bas, se trouvent des baquets destinés à recevoir les eaux et le précipité, que l'on reporte sur les filtres V. Le lavage se fait avec de fortes brosses en chiendent.

Les coupes (fig. 149 et 150) font connaître la disposition générale des cuves électro-chimiques.

Il suffit de jeter les yeux sur les cinq figures précédentes pour avoir une idée exacte de la disposition de toutes les parties. En supposant que l'usine fonctionne sans interruption, il est facile d'établir quelle sera la quantité d'argent que l'on pourra retirer annuellement, en admettant toutefois que l'on passe toujours dans l'appareil décomposant H des eaux saturées de chlorure d'argent. En effet, il y a 34 fosses d'une capacité de 1,000 litres chacune; mais, à raison de l'impossibilité de les remplir entièrement, on ne doit porter en ligne de compte que 800 litres; en totalité, 27,200 litres. Or, à la température ordinaire, 1,000 litres d'eau salée dissolvent à peu près une quantité de chlorure d'argent correspondant à 0^k,600 d'argent, quand il s'y trouve d'autres sels métalliques; les 27,200 litres renfermeraient donc 16^k,32 d'argent. La décomposi-

tion électro-chimique pouvant être terminée en vingt-quatre heures, pourvu que la surface du zinc ne soit pas recouverte de précipité, ce à quoi il faut toujours prendre garde, on retirerait par mois 490 kilogrammes d'argent, et par an 5,880 kilogrammes, représentant un capital de 1,206,600 francs, en portant le kilogramme d'argent à 220 francs. En réduisant la production à 90,000 francs par mois, à cause du chômage nécessité par les diverses manipulations indiquées, on aura encore un produit de 1,080,000 francs. En employant du zinc amalgamé au lieu de zinc, la réduction du chlorure de zinc durerait moitié moins de temps; dans ce cas, l'usine pourrait produire annuellement 2,160,000 francs.

On peut admettre sans exagération que l'usine dont on vient de donner la description peut servir au traitement annuel d'une quantité de minerais renfermant environ 2,000,000 de francs.

On n'a pas indiqué, dans la fig. 146, les bassins destinés à recevoir les eaux salées à divers degrés de concentration, ni ceux dans lesquels on dépose les eaux fortement chargées de chlorure de zinc et qui doivent être épurées; mais il est facile d'y suppléer quand on connaît les conditions à remplir pour la concentration des eaux et la décomposition du chlorure de zinc. Il est possible, du reste, d'effectuer cette décomposition dans les cuves E, E; mais, comme on ne les épure que lorsqu'elles sont surchargées de ce chlorure, on peut les recevoir dans des bassins particuliers où se rendraient également les eaux du réservoir E, quand elles ont besoin d'être épurées.

On a vu précédemment que les 34 fosses pouvaient traiter par vingt-quatre heures, en employant le zinc amalgamé, 54,400 litres d'une solution saturée de chorure d'argent; il s'agit de voir actuellement si les 6 cuves B suffisent pour fournir cette quantité de liquide par vingt-quatre heures. Or, sur les 6 cuves, il n'y en a au plus que 3 qui donnent une solution saturée de chlorure d'argent : quoique chacune d'elles ait une contenance de 17,500 litres, on ne peut enlever qu'environ les deux tiers à cause du minerai qui s'y trouve; on n'obtiendra donc que 36,000 litres pour les 3 fosses, ce qui est plus que suffisant quand la décomposition électro-chimique durera vingt-quatre heures; mais cette quantité ne l'est plus, lorsque la durée n'est que de douze heures. Il faudrait, dans ce cas, augmenter d'un tiers la capacité des tonnes de 18,000 litres.

Nous indiquerons encore une autre disposition qui n'est pas sans intérêt. On emploie des cuves destinées à délayer le minerai qui

vient d'être chloruré. Quand la solution est encore trouble, on ouvre une bonde placée à peu de distance du bord supérieur, et on continue à faire arriver l'eau salée du réservoir principal en même temps que l'agitateur est en mouvement. Au moyen de cette disposition, les eaux, tenant en suspension le minerai dans un grand état de division, s'écoulent par des conduits et se rendent de là sur une aire, puis dans des cuves spéciales. Il ne reste dans les premières que les parties métalliques les plus pesantes, qui, n'ayant pas été chlorurées, sont reprises pour être soumises de nouveau à la mouture et à la chloruration, s'il est nécessaire. Les eaux salées arrivent dans d'autres cuves au moyen de conduits où elles déposent les matières qu'elles tenaient en suspension; et lorsqu'elles sont clarifiées, on les transporte dans l'appareil décomposant. L'opération se termine ensuite comme il est dit ci-dessus.

L'emploi des cuves ne permet pas de donner de grands développements à l'exploitation des mines d'argent, attendu qu'on ne peut pas dépasser certaines dimensions; aussi doit-on avoir recours aux grands réservoirs dont nous avons déjà parlé, ou à des fosses construites en briques bitumées ou toute autre matière non attaquable par l'eau salée et les sels métalliques tenus en dissolution. Il faut éviter surtout l'emploi du calcaire et de la chaux.

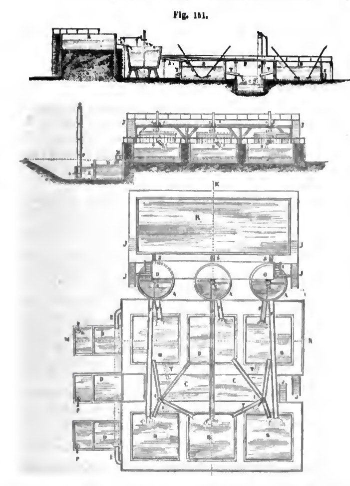
Si l'on n'avait que de l'argile à sa disposition, il faudrait donner une certaine inclinaison aux parois des fosses, puis mettre au fond un lit d'argile d'une certaine épaisseur, et établir dessus une aire en planches jointes pour résister à la pression du minerai, et garnir également les parois latérales de planches fixées au moyen de piquets.

Voyons comment on peut disposer une usine avec des fosses en briques bitumées.

La figure 151 représente les plans et coupes d'une usine avec fosses en briques et trois tonnes seulement destinées au lavage du minerai, pour séparer les parties métalliques chlorurées de celles qui ne le sont pas; R est le grand réservoir d'eau salée. Les murs ou les parois en planches doivent être établis solidement, afin de résister à la pression du liquide et de s'opposer au filtrage des eaux.

Si l'on emploie la maçonnerie, comme on le voit dans la coupe KL, les murs extérieurs devront être construits solidement et en bitume, s'il est possible; le mur intérieur sera en briques bitumées, et l'intervalle compris entre les deux murs devra être rempli avec de l'ar-

Fig. 151.



gile sans calcaire, condition indispensable pour leur conservation. Ce réservoir est élevé au-dessus du sol pour la facilité des manœuvres; il a 16 mètres de longueur, 6 mètres de largeur et 1^{m},75 de profondeur, ce qui donne une capacité d'environ 163 mètres cubes. En prenant 2 mètres pour la profondeur, la capacité sera de 192,000 litres.

A, A, A sont trois cuves destinées à laver le minerai et à recevoir les eaux salées du réservoir R, au moyen des tuyaux de conduite S.

Les eaux tenant en suspension les parties les plus tenues du minerai chloruré se rendent par la conduite F dans les fosses B, au nombre de six.

Chacune de ces cuves a 5 mètres de longueur, autant de largeur et 2 mètres de profondeur; les six cuves ont donc une capacité de 300 mètres cubes.

Les bassins *c*, *c*, sont destinés à recevoir les eaux des cuves B qui renferment du minerai en partie épuisé, et qui doit être reporté sur du minerai encore chargé de chlorure d'argent et de chlorures métalliques. Les eaux s'écoulent du bassin B dans les bassins C, au moyen de tuyaux de conduite adaptés à de forts robinets en bois scellés dans le revêtement en briques.

Les bassins B et les deux bassins *c* sont environnés de galeries, afin que les ouvriers puissent circuler, remuer le minerai et l'eau salée avec des rables ou râteaux en bois, pour faciliter la dissolution des sels métalliques.

Quant au transport des solutions saturées des bassins B dans l'appareil électro-chimique, on suivra les indications données dans la description de l'usine fig. 146, 147, 148, 149 et 150.

Autour des bassins B se trouvent des auges en briques E, dans lesquelles on fait couler le minerai épuisé à l'état de pâte liquide pour le transporter dans les bassins D, au nombre de trois. On laisse e dépôt se rassembler, après quoi on fait couler les eaux claires dans les bassins contigus, soit avec des siphons, soit au moyen de robinets en bois.

Les pompes P reportent les eaux enlevées dans les réservoirs R.

Les cuves D servent à laver les minerais, et les pompes P, à transporter les eaux de lavage dans leurs bassins respectifs, suivant leur degré de concentration. Ces bassins doivent être placés à proximité.

Tous ces bassins et l'appareil électro-chimique sont entourés de constructions légères, et couverts suffisamment pour que les eaux pluviales n'étendent pas les dissolutions. Trois des six cuves B devant donner constamment des solutions saturées ou à peu près, et leur contenance étant d'environ 50,000 mètres cubes, il en résulte qu'il y aura toujours 100,000 litres à retirer, puisqu'on ne peut enlever que les deux tiers. En supposant qu'il faille vingt-quatre heures pour laisser déposer le minerai, il s'ensuivrait que l'on obtiendrait 60 kilogrammes d'argent par vingt-quatre heures, puisque 1,000 litres donnent 0^k,600 ou 1,800 kilogrammes par mois et 21,600 kilo-

grammes par an, représentant un capital de 4,752,000 francs.

D'après les dispositions précédentes, et en se conformant aux indications données pour l'usine fig. 146, 147, etc., on amène de l'eau salée dans les bassins B, jusqu'à ce que le minerai soit épuisé, puis on enlève les eaux par décantation ou tout autre moyen pour les transporter dans les appareils décomposants. Tout cela exige des déplacements de masses liquides considérables, lesquels occasionnent des pertes de temps et des frais de main-d'œuvre; pour éviter ces deux inconvénients, il faut opérer, autant que faire se peut, la décomposition du chlorure d'argent et autres sels métalliques, dans les bassins mêmes, en y transportant les appareils décomposants et les enlevant, quand il s'agit de mélanger de nouveau les eaux salées avec le minerai, pour faire une nouvelle dissolution. Ces déplacements et ces replacements continuels de quelques-unes des parties des appareils électro-chimiques doivent se faire sans avoir recours à des machines compliquées, toujours difficiles à se procurer dans les pays des mines et loin des grands centres de population. On pourrait, dans quelques cas, adopter les dispositions suivantes :

Supposons que le minerai ait été disposé dans une fosse avec de l'eau salée, et que le tout ait été remué avec l'agitateur, puis que le minerai soit déposé. Nous avons dit qu'il fallait décanter les deux tiers de la solution, puis la mettre dans une autre cuve ou fosse où se trouvent les couples voltaïques. Mais on peut opérer sans changer de place la solution, et en la laissant par conséquent dans la même fosse. Quand le minerai est bien reposé et que l'agitateur est enlevé, on pose sur les bords de la fosse des tringles espacées de 1 à 2 décimètres, en plaçant les extrémités dans des entailles disposées à cet effet. Ces tringles sont destinées à recevoir des lames de cuivre placées dans un châssis, et dont les dimensions dépendent de celles de la fosse. Ce châssis touche par sa partie inférieure à la portion du liquide qui n'est pas claire. Dans le bas est une planchette avec des rebords de 1 décimètre de hauteur, puis on entoure le châssis d'une toile à voile. De distance en distance, on descend dans le liquide des tonnes remplies d'eau salée, dans lesquelles sont placés les fers ou les zincs. Le nombre de ces tonnes dépend également de la grandeur de la cuve. Les fers ou les zincs et les lames sont mis en communication, comme il sera dit ci-après.

Le chlorure d'argent ne tarde pas à être décomposé; l'argent se précipite sur les lames de cuivre, et l'opération continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlorure d'argent dans l'eau salée. La partie

supérieure du minerai cède peu à peu le chlorure d'argent qu'elle renferme, de sorte que dans cette opération on enlève beaucoup plus d'argent que si l'on eût décanté puis décomposé la dissolution de chlorure d'argent dans une fosse à part.

Dès l'instant que l'on s'aperçoit que l'eau salée ne renferme plus de chlorure d'argent, on retire les lames et les tonneaux, et l'on agite de nouveau le liquide puis on laisse reposer. Après quoi, on recommence l'opération comme il a été dit précédemment. Bien entendu que l'on enlève l'argent qui s'est déposé sur les lames de cuivre, ainsi que celui qui se trouve sur la tablette inférieure. Toutes les précautions sont prises pour ne pas perdre d'argent dans les diverses manœuvres indiquées.

On doit voir que cette méthode de réduction présente de l'avantage sur l'autre; aussi n'hésitons-nous pas à lui donner la préférence.

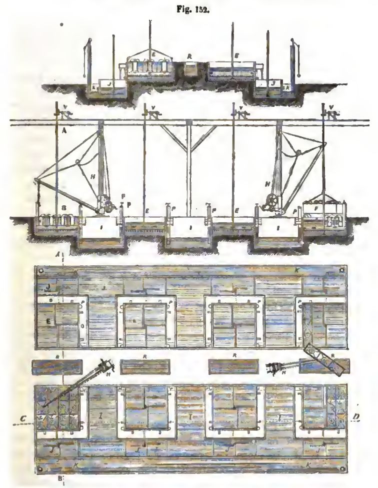
Si l'on veut enlever l'argent sans toucher au cuivre et au plomb qui se trouvent dans la solution de sel marin à l'état de protochlorure et de bichlorure, il faut donner au bois du tonneau une épaisseur de 5 ou 6 millimètres, ou à la paroi de tout autre diaphragme une épaisseur suffisante, afin que le courant n'ait que la force nécessaire pour décomposer le chlorure d'argent, et non les autres chlorures.

C'est là un des grands avantages des courants électriques agissant comme force chimique, de pouvoir, quand on modifie convenablement leur intensité, agir seulement sur quelques-uns des composés soumis à leur action. L'ensemble des connaissances relatives à l'action électro-chimique du courant constitue maintenant une branche importante de la physique générale.

Nous proposons les dispositions suivantes comme pouvant remplir les conditions nécessaires pour effectuer les opérations indiquées.

I, I, Q, fig. 152, représentent six réservoirs d'eau salée ayant chacun une capacité d'environ 1,450 mètres cubes, ce qui fait en totalité 2,700 mètres cubes, en les supposant tous remplis; mais comme il en faut toujours un tiers dans les appareils décomposants, un tiers dans les fosses et un tiers dans les réservoirs, il s'ensuit qu'il y aura toujours en action 900 mètres cubes d'eau salée; on aura en produit, toutes les vingt-quatre heures, l'argent tenu en dissolution dans 900 mètres cubes, c'est-à-dire 540 kilogrammes d'argent. En admettant que l'eau salée dissolve $0^k,600$ d'argent, par mètre cube à l'état de chlorure, ce qui est un maximum. On voit les masses de minerai que l'on pourrait traiter avec des bassins d'une certaine capacité.

Fig. 152.



E, E, bassins où sont déposés les minerais. La capacité de chacun d'eux est de 150 mètres cubes : les huit bassins offrent donc une capacité de 1200 mètres cubes; mais, à raison du minerai et des appareils électro-chimiques, et des divers accessoires des appareils qui occupent un certain espace, il faut réduire d'un tiers la capacité : les huit bassins ne renfermeront que 900 mètres cubes; les réservoirs donc auront les dimensions convenables pour contenir la quantité d'eau salée nécessaire à l'alimentation de l'usine.

O, O, parties occupées par les galeries ou échafaudages nécessaires pour la manœuvre des appareils.

L'eau est transportée des réservoirs I dans les bassins E au moyen des pompes PP, etc., en nombre suffisant pour que le remplissage puisse se faire promptement.

Des robinets servent à verser dans les réservoirs I les eaux épuisées des bassins E, quand les minerais eux-mêmes le sont. Ces minerais étant à l'état de pâte liquide, descendent dans les bassins *j*. où on les laisse reposer pour enlever le plus d'eau salée possible, soit avec des siphons, soit au moyen de robinets. On fait arriver ensuite de l'eau pour laver les minerais, en mettant en même temps les agitateurs en mouvement; on laisse reposer, et on fait passer les eaux dans le canal K, d'où elles sont transportées au moyen des pompes *p*, *p*, chacune, suivant leur degré de concentration, dans le bassin d'évaporation qui lui appartient.

Ces bassins n'ont pas été indiqués sur les plans.

R, R, bassins pour recevoir les eaux salées chargées de chlorure de zinc et qu'on a retirées des diaphragmes.

Chaque bassin est pourvu d'un agitateur *b* que l'on monte et que l'on descend, comme il a été dit précédemment en décrivant le premier système d'usine. Cet agitateur est mis en mouvement au moyen de l'engrenage V. Aux deux tiers de la hauteur de chaque bassin, à partir du haut, se trouvent sur chacune des quatre faces des saillies solidement établies, sur lesquelles s'appuie l'appareil décomposant dont on va parler. Ces saillies, toutefois, ne doivent pas être assez étendues pour empêcher l'agitateur de monter et de descendre. Cette condition n'a pas été indiquée dans le dessin.

L'appareil électro-chimique se compose des parties suivantes :

1° Un cadre en forts madriers en forme la base, comme on le voit en *m*, *m*. De mètre en mètre ou de 1m33 en 1m33, s'élèvent perpendiculairement des montants en bois assemblés à tenons et mortaises dans les pièces latérales de la base, de manière à former une espèce de cage. Cette cage est garnie latéralement ainsi qu'en dessous d'une forte toile à voile, à tissu très-serré, afin que les parties métalliques déposées sur les lames de cuivre qui s'y trouvent placées ne puissent passer au travers des mailles. Sur le fond reposent les tonnes en cuir ou autres diaphragmes, qui renferment l'eau salée, ainsi que les lames de zinc ou de zinc amalgamé. Mais, comme il serait très-difficile de manœuvrer un appareil

aussi pesant, on a divisé en quatre parties indépendantes l'appareil décomposant, ce qui permet de les manœuvrer séparément. Le nombre des tonneaux doit dépendre de l'étendue de surface de zinc employée, et de cette règle, que pour 1 mètre carré de zinc il faut 2 mètres carrés de cuivre.

A deux des montants de chaque châssis partiel est fixé un anneau de fer recouvert de plusieurs couches de vernis gras ou de toute substance conservatrice, sans lesquelles le fer serait promptement altéré. Ces anneaux servent à enlever l'appareil décomposant au moyen d'une grue H, disposée comme on le voit dans l'une des coupes et le plan. A cet effet la chaîne *dc* est munie à son extrémité *c* de deux branches *c*, *c'*, terminées chacune par un crochet dans lequel passe un des deux anneaux. Dès l'instant que les sels métalliques contenus dans une des fosses E sont décomposés, on procède à l'enlèvement des appareils décomposants, comme il vient d'être dit : la seule chose qui ne soit pas indiquée sur le plan, c'est la disposition nécessaire pour que l'appareil une fois sorti de la solution ne tourne pas autour de la chaîne. On y parvient au moyen de chaînes latérales qui ne permettent que de légers mouvements à droite et à gauche. Le premier appareil décomposant étant enlevé, on le transporte dans le bassin E; il en est de même du second appareil. Quant aux autres appareils, on fait passer le levier mobile de la grue de l'autre côté de l'axe *ab*, qui s'opposerait sans cela à la manœuvre, puis on les transporte comme les premiers dans le bassin E. Cette opération terminée, on fait agir l'agitateur dans le bassin E, pour dissoudre une nouvelle quantité de chlorure. Aussitôt que la dissolution est éclaircie, et que la réduction est terminée dans un bassin, on reporte alors l'appareil G dans le bassin contigu; ainsi de suite, jusqu'à ce que les minerais soient décomposés. Il en sera de même dans les autres bassins.

Il arrivera bientôt un instant où les tonneaux de cuir ou autres diaphragmes seront remplis d'une solution saturée de chlorure de zinc, et où les lames de cuivre en spirales seront recouvertes des métaux précipités; il faut aviser alors aux moyens d'enlever promptement et la solution saturée de zinc et les précipités métalliques. Quand on en sera venu là, on interrompra la communication entre le zinc et le cuivre, et on enlèvera chaque tonneau de cuir, ou chaque caisse de zinc amalgamé, avec la grue, de la même manière qu'on l'a fait pour chaque appareil; les tonneaux ou caisses devront être munis à cet effet d'anneaux ou de crochets en bois, et

les liquides qu'ils renferment seront versés dans les bassins R, d'où on pourra les conduire au moyen de pompes dans les bassins où on les traitera avec la chaux. Quant aux métaux précipités, on les enlèvera avec de grandes cuillers de bois pour les mettre dans des tonnes portatives, avec lesquelles on les transportera sur les filtres. Les autres opérations continueront comme il a été dit plus haut. Dans les opérations en grand, il sera inutile de laver les lames de cuivre, à raison, d'une part, du peu d'utilité qu'on y trouverait, et, de l'autre, de la perte de temps qui en résulterait. On se bornera de temps à autre à en détacher avec un grattoir les plus fortes parties de précipité métallique, que l'on enlèvera ensuite avec les cuillers de bois.

Les précipités métalliques devront être lavés à grande eau à la manière des minerais, pour enlever tout le sel dont ils sont imprégnés, et qui, lors de la fonte, en se volatilisant, entraînerait une perte d'argent. D'un autre côté, le précipité, étant dans un grand état de division, se chlorurerait rapidement en présence du sel marin, ce qui serait encore une chance de perte dans la fonte. Mais, dans tous les cas, qu'il y ait ou non du chlorure d'argent de formé, la fonte devra s'opérer en faisant un mélange de charbon et de précipité métallique, en y ajoutant de la litharge, quand il n'y en a pas, conformément aux conseils de M. Berthier, qui a reconnu que le chlorure d'argent en présence de l'oxyde de plomb et du charbon est décomposé, qu'il se forme du plomb argentifère, et que le chlore se volatilise sans qu'il y ait perte d'argent. D'après cela, quand le précipité ne renferme pas d'oxyde de plomb, il faut en ajouter.

Nous ne devons pas oublier d'indiquer la disposition à donner aux réservoirs, bassins, etc., quand on n'a ni briques, ni granits, ni porphyres à sa disposition, mais bien de l'argile : on n'emploie dans ce cas que de l'argile et des madriers jointifs pour retenir les terres. Les parois de tous ou bassins doivent être à pentes plus ou moins inclinées, suivant la nature des terres, afin de pouvoir résister à leur poussée. On n'emploie de la maçonnerie que dans les contreforts, dans les parties où cette poussée est trop considérable.

Après avoir décrit les appareils décomposants et toutes les parties qui en dépendent, nous avons à faire connaître avec détails quelques-unes des parties qui les composent.

Aires. La première chose qui doive occuper quand on a réuni une certaine quantité de minerai d'argent, est de le bocarder et de e réduire en farine très-fine par le moyen des arastres améri-

caines (voir page 306), ou bien en se servant des moulins en usage à Freyberg. Cette préparation étant faite et le mineral pouvant être chloruré par la voie humide, il faut procéder à la chloruration. Le choix du lieu n'est pas indifférent; jusqu'ici on s'est borné à chlorurer en plein air, au grand jour, et quelquefois même sur des aires qui laissent suinter les solutions employées. On doit chlorurer comme nous l'avons toujours fait sur des aires en bitume, dont les bords sont entourés d'un mur de l'épaisseur d'une brique, construit avec du bitume bouillant, et revêtu intérieurement d'un enduit de bitume. Ce mur doit avoir environ 2 à 3 décimètres de hauteur. Pour préparer ces aires, on dresse avec soin le terrain que l'on aplanit régulièrement, l'on coule ensuite le bitume bouillant et on l'étend soigneusement. Quand tous les joints sont bien raccordés, cette espèce de cuve conserve parfaitement les dissolutions que l'on peut y mettre, et l'on n'a pas à craindre le préjudice causé par les infiltrations.

Quand on veut chlorurer, on commence par mettre la quantité d'eau salée renfermant le sulfate de cuivre ou le persulfate de fer destiné à la chloruration et qui est nécessaire pour former une pâte peu liquide. On jette avec une pelle le minerai sur l'aire, tandis qu'une autre personne remue avec un râble pour effectuer le mélange du liquide et du minerai. Si la pâte devient trop épaisse, on l'arrose avec la dissolution, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que tout le minerai soit mis en pâte. La dissolution étant très-corrosive, et surtout devenant compacte au bout de quelques heures, il faut employer des pelles en bois pour la retourner, exposer successivement toutes les parties à l'air, afin de produire la chloruration. Cette manœuvre exige que l'on place des planches sur les murs qui forment le contour, afin que l'on puisse opérer dans toutes les parties de l'aire : l'expérience a prouvé que, pour que la manœuvre se fasse facilement, il ne faut pas mettre plus de 10 à 12 centimètres d'épaisseur de pâte minérale; s'il était possible de remuer et de renouveler continuellement le contact des parties avec l'air, en y faisant piétiner des chevaux et des mulets, cela n'en vaudrait que mieux, surtout lorsque les minerais sont pyriteux.

Une aire de 6 mètres carrés suffit pour chlorurer, comme il a été dit ci-dessus, 500 kilogrammes de farine minérale. Quand on voit que la chloruration est avancée, on relève en tas le minerai, et on le retourne deux et plusieurs fois par jour, s'il est possible, afin de renouveler le contact de l'air avec toutes les parties.

Une autre précaution qui est d'une grande importance, est de placer l'aire dans un endroit peu éclairé, afin d'éviter la décomposition du chlorure d'argent en sous-chlorure, quand il y a peu de magistral. Dans ce cas, il se forme un double chlorure d'argent, de cuivre ou de fer, dont la présence rend le traitement électro-chimique du minerai difficile.

On doit avoir aussi la précaution de conserver la pâte dans le même état d'humidité ; car si, par hasard, elle se desséchait, la formation des doubles chlorures serait si abondante que la chloruration serait masquée presque entièrement.

Récipients, bassins, cuves ou fosses destinés à contenir le minerai et les solutions de chlorure d'argent. Quoique l'on ait décrit déjà le mode d'expérimentation à l'aide duquel on restreint autant que possible la quantité de solution de sel marin nécessaire pour le traitement des minerais d'argent, il faut néanmoins employer une masse de liquide considérable quand on opère en grand, puisque la solution saturée de sel marin ne dissout qu'une faible proportion de chlorure d'argent ; il faut donc faire usage de fosses ou de cuves ayant une capacité assez vaste et dont les parois présentent une résistance suffisante à la pression des solutions.

Ces cuves ou fosses doivent être construites avec les substances que l'on peut se procurer facilement et qui dépendent du lieu d'exploitation, telles que le bois, les briques et la pierre : mais une condition indispensable est de faire les constructions en pierre et bitume, et de garnir l'intérieur également de bitume, afin de fermer toutes les issues. Entrons maintenant dans quelques détails sur la construction des cuves et des fosses, en commençant par les premières.

Les cuves doivent être faites, autant que possible, en bois de chêne, qui est moins perméable à l'eau salée que les autres espèces de bois. Elles doivent être soigneusement ajustées, et, autant que faire se pourra, éviter de se servir de cercles de fer, attendu que la dissolution qui tombe dessus dans la manipulation ne tarde pas à les corroder. On évite en partie cet inconvénient, en recouvrant de bitume les cercles de fer ; mais, comme on ne peut appliquer cet enduit que très-difficilement sur la partie en contact avec le bois, la première qui soit altérée, afin de pouvoir remplacer les cercles à volonté, on les fabrique avec une longue bande de fer dont les deux extrémités sont relevées, et l'on peut ainsi serrer

les deux bouts avec des vis et des écrous quand les bandes sont courbées; au moyen de cette disposition, on peut enlever les cercles à volonté, les réparer, les enduire de bitume, les serrer à son gré sans frapper les cuves, ce qui en ébranlerait les douves.

Lorsque la cuve est construite, il faut la préparer en sorte qu'elle conserve longtemps le minerai et la dissolution qui doit être mise dedans. On commence par l'emplir d'eau, afin de faire gonfler le bois; on enlève le liquide quelque temps après, et on sèche l'intérieur de la cuve en y faisant un feu clair, ou bien en plaçant au fond de la cuve un fourneau rempli de braise, après quoi on enduit toutes les parties intérieures avec de la poix bouillante préparée de la manière suivante. On prend sept parties de poix et une de cire jaune, et l'on fait fondre le tout dans une chaudière de fer; quand le mélange est bouillant, on y plonge un pinceau de manière à en prendre une certaine quantité que l'on applique sur les parois intérieures de la cuve, préalablement chauffée et bien desséchée. Cet enduit, aussitôt qu'il est sec, adhère tellement au bois, qu'il est impossible de l'en détacher par le choc et la manœuvre des râbles; la cire rend la poix plus élastique. Il est convenable de revêtir également la surface extérieure de cet enduit; par ce moyen, les cercles sont préservés, et l'on n'a plus à craindre autant les fuites, qui sont faciles avec des liquides aussi pénétrants que la solution saturée d'eau salée. Tous les vases en bois, tels que baquets, seaux, etc., doivent recevoir la même préparation.

Passons aux constructions en maçonnerie. Le choix des matériaux n'est pas indifférent; car on doit adopter ceux sur la surface desquels le bitume adhère le mieux. Les briques nous ont paru réunir cette condition, lorsqu'elles ont été époussetées et séchées préalablement, et imbibées, si cela est possible, d'une couche à chaud d'huile de lin ou autre.

Les murs des fosses en briques doivent avoir 0m,10 d'épaisseur, c'est-à-dire celle d'une brique. Pour les asseoir, on fait les fondations en moellon ordinaire d'une largeur de 0m,20 à 0m,40, selon les dimensions des fosses. On construit également un massif en maçonnerie pour l'établissement du fond de la cuve, lequel est formé de briques posées à plat après les avoir chauffées et plongées dans le bitume bouillant, auquel on ajoute un peu de goudron, pour le rendre plus coulant; quand l'aire est terminée et refroidie, on coule du bitume entre les joints, pour fermer toutes les issues, et on enlève l'excédant avec une petite truelle. Pour plus de sûreté, on fixe

dessus des plaques en bitume, que l'on joint également avec du bitume. Les murs sont construits de la même manière. Quand ce genre de maçonnerie est exécuté avec soin, on n'a pas à craindre de fuite de longtemps.

Dans le cas où l'on ne peut se procurer de briques, il faut prendre des pierres, en ayant toujours l'attention de leur faire subir la préparation indiquée pour les briques.

Il pourrait se faire que, malgré les précautions indiquées, il y eût encore des fuites; pour être à même de les découvrir, les murs des fosses ne doivent pas être enceints dans des massifs de maçonnerie qui absorberaient les liquides, et empêcheraient de voir où elles ont lieu.

En général, on doit préférer les cuves en bois aux fosses en briques ou en pierre, parce que leur construction est plus facile, et que l'on n'a pas à craindre autant les fuites.

Observations diverses. Les expériences suivantes seront prises en considération dans le traitement des minerais d'argent par l'eau salée et les appareils électro-chimiques.

Un litre de minerai pulvérisé en bouillie claire avec une solution saturée de sel marin pèse 1,828 grammes, savoir :

Minerai en poudre..........	1,079^{g},0
Eau salée..................	749 ,2
	1,828^{g},2

Ce résultat nous indique que 1 litre d'eau saturée pesant environ 1200 grammes, un litre de cette bouillie contient environ les 0,62 d'eau salée; mais, en laissant reposer le minerai pendant quelque temps, on trouve qu'un litre de minerai pulvérisé en pâte suffisamment liquide pour les expériences renferme 0,50 de litre d'eau salée. Un minerai moins fin exige 0,33 et même 0,25 de litre d'eau salée; la moyenne est donc environ 0,33. D'après ce calcul, on peut admettre qu'en moyenne 6000 kilogrammes de minerai pulvérisé, pour être transformés en bouillie claire, exigeront 3600 litres d'eau salée, auxquels il faudra ajouter encore une quantité d'eau salée proportionnée à la richesse du minerai, afin d'avoir un certain volume de liquide pouvant s'éclaircir rapidement. Cet exemple suffit pour montrer la marche à suivre quand on veut proportionner la quantité de liquide à la quantité de minerai.

Tout ce qui est relatif à l'arrangement des cuves étant réglé, il

s'agit à présent de décrire un autre appareil dont l'emploi est indispensable dans les opérations que nous décrivons.

Lorsque le minerai est mis dans une cuve et qu'on verse ensuite dessus la solution saturée de sel marin, il faut mêler l'un avec l'autre pour que le chlorure d'argent se dissolve; le moyen le plus direct pour y parvenir est d'agiter le tout assez longtemps pour que la solution s'effectue. Mais une masse de 6,000 kilogrammes, qui est assez fortement tassée dans le fond de la cuve, ne peut être remuée que par un agitateur dont nous avons déjà parlé, qui est adapté à la cuve même et que plusieurs hommes font mouvoir à l'aide de leviers.

Voici celui qui nous a le mieux réussi dans plusieurs expériences, entre autres, à Poullaouen, où nous avions à remuer 3 à 400 kilogrammes. Le même appareil nous a servi pour remuer 1,500 et 2,000 kilogrammes. Il se compose de deux pièces principales et d'un châssis fixé à la cuve, lequel est composé de deux tiges verticales, et d'une autre tige horizontale, percée au milieu d'une ouverture destinée à laisser passer un axe vertical en bois, pivotant sur une autre petite pièce de bois fixée au fond de la cuve. Pour que l'axe ne soit pas déplacé, on adapte, au-dessous de la traverse, une planchette faisant système avec lui et pouvant résister au plus grand effort qu'il éprouve de haut en bas quand il fonctionne. Autour de cet axe glisse avec facilité un moyeu formé de quatre planches, auxquelles sont adaptés des rais horizontaux munis de palettes verticales terminées en pointes et destinées à remuer le mineral. Cet appareil doit descendre assez bas pour que les palettes touchent au besoin le fond de la cuve. Des ouvertures sont ménagées dans l'axe et dans le moyeu, afin de placer une cheville ou deux dans les trous qui y correspondent, quand on veut maintenir la roue à une hauteur quelconque.

Deux bras du levier servent à mettre en mouvement la roue. Voici comment on manœuvre : on place d'abord la roue de manière à ce que les palettes touchent la surface du liquide, et l'on tourne pour en remuer la partie supérieure. Quelques instants après, on abaisse la roue, on tourne de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la masse soit ébranlée. On fait la même opération en remontant la roue. Cette manœuvre s'exécute avec une grande facilité. 500 kilogrammes de minerai bien tassé sont mis ainsi en mouvement par un seul homme, sans effort, en quelques minutes.

Cette opération doit être répétée à diverses reprises, pour que le liquide dissolve le plus possible de chlorure d'argent. Nous croyons que quatre hommes suffisent pour remuer 8,000 kilogrammes de la manière indiquée.

La solution de sel marin destinée à dissoudre le chlorure d'argent contenu dans le minerai doit être saturée, ainsi que nous l'avons déjà dit. On la prépare en grand dans une cuve ou fosse particulière, et l'on s'assure de sa densité au moyen d'un aréomètre. Si l'on ne prenait pas cette précaution, on ne serait jamais assuré d'avoir une solution saturée.

Pour effectuer facilement la solution, on suspend dans la cuve des paniers en osier à mailles serrées que l'on remplit de sel, au fur et mesure qu'il se dissout et jusqu'à ce que la saturation ait atteint son terme. Les paniers, étant situés dans la partie supérieure, se trouvent dans la situation la plus favorable pour saturer l'eau, puisque celle qui est la plus dense descend au fond de la cuve. Nous avons saturé ainsi sans difficulté des cuves remplies de 3 à 4000 litres d'eau.

La cuve où se trouve le minerai doit être remplie de telle sorte que, dans l'espace de vingt-quatre heures, les deux tiers de la solution soient suffisamment éclaircis pour être décantés et reportés dans les cases électro-chimiques, ou bien dans celles qui renferment des lames de fer. Nous rapporterons une expérience faite avec des lames de ce métal.

La quantité de fer que l'on expose dans la solution d'argent dépend du volume de la solution. Elle doit être telle que la décomposition soit effectuée en totalité dans l'espace de vingt-quatre à trente-six heures. Les résultats suivants serviront de guides pour faire cette appréciation.

On a placé dans une cuve contenant 60 litres d'eau salée tenant en dissolution du chlorure d'argent à saturation, des lames de fer présentant en totalité sur leurs deux faces une surface de 1 mètre et demi. La décomposition du sel d'argent s'est opérée en trente-six heures. On voit donc que pour 100 litres il faut employer 2 mètres, 5 pour 1,000 litres, etc. Il est inutile de donner beaucoup d'épaisseur aux lames, attendu que la consommation du fer est peu considérable. 1 kilogramme suffit pour obtenir 4 kilogrammes d'argent. On peut ne leur donner que 4 à 5 lignes d'épaisseur. Leur longueur dépend de celle des cuves; quant à leur largeur, pour que les manipulations se fassent avec facilité, elle doit être de 5 à 10 cen-

timètres. L'opération marche d'autant plus rapidement que les lames sont plus rapprochées les unes des autres, comme on le conçoit.

Pour les placer d'une manière uniforme, on dispose dans la cuve des chevalets portant des traverses horizontales dans lesquelles sont pratiquées des entailles pour recevoir les lames. Par ce moyen, on peut les déplacer à volonté.

On ne doit retirer la solution salée que lorsque le chlorure d'argent a été réduit entièrement par le fer.

Pour s'assurer que la décomposition est complète, on prend dans un verre une petite quantité de la solution, et on l'étend successivement de plusieurs fois son volume d'eau. Si elle ne se trouble pas, c'est une preuve qu'elle ne renferme plus de chlorure d'argent. Il est un autre moyen d'arriver au même but, c'est de mettre un couple zinc et cuivre dans la solution. Si la lame de cuivre, dans l'espace de quelques heures, conserve sensiblement son poli et sa couleur, c'est une preuve que tout le chlorure a été décomposé.

L'eau salée qu'on enlève de dessus les fers est ordinairement troublée par la décomposition d'une portion de protochlorure qui passe à l'état de perchlorure, en laissant déposer de l'oxichlorure de fer. Elle est colorée en jaune sale, comme nous l'avons déjà dit, non-seulement par la présence de particules très-fines de double chlorure d'argent et de fer tenues en suspension, mais encore à cause de l'oxychlorure. Après avoir enlevé les fers, on laisse reposer la dissolution pendant quelque temps, afin que les matières en suspension puissent se déposer au fond de la cuve. La clarification de la solution nécessiterait une perte de temps plus ou moins considérable, et qu'on n'a pas toujours le loisir de sacrifier. Il vaut mieux précipiter le fer avec les alcalis ou la chaux.

Le précipité est floconneux, et se dépose assez rapidement, dès l'instant qu'il ne se trouve qu'une très-petite quantité de protochlorure de fer dans la solution. C'est un signe caractéristique auquel on doit s'attacher. Le goût plus ou moins astringent de la solution indique à l'opérateur la quantité approximative de chlorure de fer tenue en dissolution. Ces deux épreuves trompent rarement. Après qu'on a enlevé l'eau salée, le précipité est lavé avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, qui dissout le fer et laisse le sous-chlorure d'argent.

Il reste sous-entendu que cette opération ne doit être faite que lorsqu'il reste dans le minerai une quantité d'argent suffisante pour indemniser des frais de manutention.

Remplissage des cuves à minerai. Les cuves dans lesquelles doit s'opérer la dissolution des sels de plomb et d'argent qui se trouvent dans les minerais auxquels on a fait subir une préparation préalable par la voie sèche ou par la voie humide, doivent être remplies d'une quantité de minerai telle que l'eau salée qu'elles peuvent contenir dissolve entièrement tous les sels métalliques, de manière à ne mettre ensuite qu'une petite quantité d'eau salée pour laver les minerais et enlever les dernières parties de sels métalliques qu'ils pourraient renfermer. En suivant cette marche, on trouve entre autres avantages celui de ne pas être obligé de délayer dans l'eau, avec l'agitateur, une masse de minerai épuisée en partie, et donnant des solutions plus ou moins saturées de sels métalliques. D'après cela, aussitôt que les minerais auront été disposés pour le traitement électro-chimique, il faudra déterminer avec soin leur teneur en argent, en plomb, ou en cuivre, et ne mettre dans chaque cuve que la quantité qui pourra être dissoute par l'eau salée qu'elle peut contenir. Cette quantité sera déterminée conformément aux règles que nous avons données.

Avant de mettre le minerai dans la cuve, il est nécessaire de le délayer dans de l'eau salée, pour enlever et séparer les parties métalliques sulfatées ou chlorurées de celles qui ne le sont pas. A cet effet, le lavage s'effectue dans de petites cuves placées au-dessus des grandes, et dans lesquelles on met une centaine de kilogrammes de minerai préparé, avec 200 litres d'eau salée; on agite le tout avec une espèce de râteau, puis on attend quelques instants pour que les parties métalliques non décomposées, et les plus pesantes, se déposent; on fait couler tout le liquide ou la partie surnageante dans les grandes cuves. Après quelques lavages, on finit par obtenir au fond de la petite cuve toutes les parties métalliques non décomposées et que l'on soumet à une nouvelle préparation.

L'obligation où l'on est de décanter la solution de sel marin saturée de chlorure d'argent, pour l'envoyer dans les cases électro-chimiques, présente quelque inconvénient quand le minerai ne renferme plus que très-peu de chlorure, puisqu'il en résulte des frais de main-d'œuvre que ne compense pas l'argent que l'on retire. Il y aurait donc de l'avantage si l'on parvenait à faire filtrer la solution à travers le minerai déposé. Voici les expériences que nous avons faites pour atteindre ce but sans y parvenir complétement.

Quand le minerai est réduit en pâte très-fine, condition indispensable pour le succès du traitement, il possède la ténacité de

l'argile, de sorte qu'il ne laisse passer l'eau salée que très-difficilement. Dans des expériences faites dans des cuves de sapin, dont les douves étaient mal assujetties, une solution claire et limpide ruisselait par les joints. Cet effet fit supposer qu'on obtiendrait un résultat favorable en introduisant dans le minerai de vieilles cordes en chanvre ou en écorce, de la paille, du coton, des roseaux, ou des morceaux de bois d'un petit diamètre ; dans ce cas, la solution s'écoulerait le long des surfaces pour se rendre dans la partie inférieure des cuves, d'où elle se rendrait dans une autre cuve ; en agitant de temps à autre la masse, et remplaçant la solution saturée par une autre, à mesure que la première s'écoulerait, on pensait que l'on parviendrait à épuiser le minerai ; pour voir jusqu'à quel point cela était possible, on a fait l'expérience suivante :

On a pris un cylindre en verre ouvert à ses deux bouts : l'ouverture inférieure a été fermée avec une forte toile, puis posée sur une cloche de verre ; dans l'intérieur de la première, on a mis sur la toile un tampon de chanvre, et au-dessus 300 grammes de minerai d'argent chloruré préalablement et traversé en tout sens par la filasse. On a versé dessus de l'eau salée, qui, en traversant le minerai, s'est saturée de chlorure d'argent. Le filtrage fut assez rapide pour fournir 3 litres en quarante-huit heures ; on a épuisé ainsi le minerai. Ce résultat doit faire supposer que l'opération réussirait également en grand, si l'on divisait la matière par des corps filamenteux, de manière à laisser passer facilement le liquide le long des surfaces.

Si l'on avait à traiter ainsi plusieurs milliers de kilogrammes de minerai, ce moyen ne serait pas praticable ; il faudrait mettre au-dessous de la toile, pour la soutenir, un châssis solidement établi. Mais, comme il ne serait pas facile de répandre uniformément de la paille dans tout le minerai, on pourrait employer l'expédient suivant. On préparerait des claies à mailles très-serrées, que l'on placerait de distance en distance dans une position horizontale sur des tasseaux fixés aux parois de la cuve. Ces claies seraient pourvues intérieurement de baguettes de bois placées verticalement, et autour desquelles seraient enroulées des cordes. Ces claies seraient placées à 1 décimètre de distance, de la manière suivante : on commencerait par mettre du minerai avec de l'eau salée jusqu'aux premiers tasseaux, et on poserait dessus une claie. On continuerait ainsi jusqu'au haut de la cuve à placer de deux en deux décimètres des claies préparées comme il vient d'être dit. On conçoit que le liquide

puisse filtrer facilement au travers de ce système de claies et de baguettes entourées de corde. Ce mode de filtrage aurait l'avantage de donner de l'eau salée saturée de chlorure d'argent, et de ne laisser que le moins possible d'eau salée dans le minerai, quand on lui aurait enlevé tout son chlorure d'argent.

L'opération terminée, on enlèverait d'abord la couche du minerai qui recouvre la première claie, à partir d'en haut, et l'on retirerait les unes après les autres les claies ou les baguettes qui y sont adaptées. Il suffirait de les agiter pendant quelques instants pour détacher le minerai qui y adhérerait.

Détermination de la quantité de surface de zinc et de cuivre nécessaire pour décomposer, dans un temps donné, une quantité aussi donnée d'une solution d'eau salée saturée de sulfate de plomb. $3^{\text{lit}},5$ de cette solution ont été mis en expérience dans l'appareil électro-chimique simple avec un couple voltaïque composé de :

Lames de zinc.........	$100^{\text{c.c}}$ sur une seule face.
Lames de cuivre........	$252^{\text{c.c}}$ sur une face.

Toute la quantité de sulfate de plomb a été décomposée dans l'espace de douze heures.

Pour décomposer dans le même temps 1,000 litres de la même solution, il aurait fallu mettre en expérience :

Lames de zinc................	$28571^{\text{c.c}}$	$2^{\text{m.c}},8571$
Lames de cuivre...............	$72000^{\text{c.c}}$	$7^{\text{m.c}},2000$

Or, 1 mètre carré d'une lame de cuivre d'un millimètre d'épaisseur pèse 10 kilog., il s'ensuit qu'il faudra employer 72 kilog. pour décomposer, dans l'espace de douze heures, tout le sulfate de plomb dissous à saturation dans l'eau salée.

Application des déterminations précédentes. On a mis dans une cuve électro-chimique 550 litres environ d'une solution saturée de sulfate de plomb dans l'eau salée, avec 12 lames de cuivre ayant une superficie de $25872^{\text{c.c}}$ ou $2^{\text{m.c}},5872$; et dans le cylindre en cuir servant de diaphragme, 6 lames de zinc présentant une surface de 5880^{c}.

Dix-neuf heures après, la solution précipitait encore en l'étendant de son volume d'eau. La quantité de zinc était évidemment trop faible, si toutefois la résistance du diaphragme au passage de l'électricité n'était pas un peu trop considérable, ce qui arrive avec le cuir quand, ayant déjà servi, on le laisse sécher avant de le réem-

ployer. Pour que l'opération eût été terminée en douze heures, il aurait fallu employer :

Zinc. . ... $1^{m.c}$,9330, au lieu de $5880^{c.c}$.
Cuivre. .... $4^{m.c}$,9600, au lieu de $2,5872^{c.c}$.

M. Duport, qui a comparé le procédé électro-chimique à l'amalgamation pratiquée au Mexique, est arrivé aux conséquences suivantes avant qu'il connût les résultats dont il sera question plus loin.

1° Ce procédé ne présente aucun avantage sur l'amalgamation sous le rapport du rendement en argent ; il paraît peu applicable aux minerais dans lesquels l'argent se trouve à l'état métallique, attendu que ces minerais se chlorurent très-difficilement par la voie humide, surtout quand ce métal est en parties d'une certaine grosseur, tandis que, dans l'amalgamation, le mercure s'empare promptement de l'argent.

2° Pour les minerais composés de sulfures métalliques qui exigent le grillage et la chloruration à chaud, le traitement de Freyberg et celui du cazo semblent être plus avantageux sous le rapport du rendement en argent.

3° A l'égard des minerais très-plombeux, en y comprenant les galènes, le traitement électro-chimique et le cazo sont les seuls qui puissent être employés.

4° Si la mine d'Almaden était épuisée, ou que l'extraction du cinabre devînt impossible, soit par une trop grande abondance des eaux ou par l'effet d'un cataclysme, la production du mercure, limitée dans ce cas à celle des mines de la Carniole, serait insuffisante pour le traitement des minerais d'argent par l'amalgamation ; alors le procédé électro-chimique, au Mexique, au Pérou et au Chily, et dans les localités où le bois manque ou ne se trouve qu'en très-petite quantité, serait le seul à l'aide duquel on pût traiter les minerais d'argent.

A ce sujet, M. Duport, dans un ouvrage ayant pour titre : *De la production des métaux précieux au Mexique*, s'exprime comme il suit : « Initié par l'inventeur lui-même dans tous les détails de ce nouveau procédé, j'ai pu me convaincre de la possibilité de son application industrielle sur les minerais du Mexique, autant par des expériences faites sur 4000 kilogrammes de minerai des principaux districts que j'avais fait venir à Paris en 1840, que par celles que j'ai répétées moi-même sur les lieux. »

CHAPITRE V.

Traitement électro-chimique de différents minerais.

Traitement de la galène argentifère, considérée comme minerai d'argent. Le traitement ordinaire de la galène argentifère consiste à griller le minerai suffisamment enrichi à l'aide du lavage, et à le fondre dans un fourneau à manche avec du charbon : l'oxyde se réduit, et l'on coule le plomb dans des moules ou lingotières. Quand le plomb a une teneur suffisante en argent, on le passe à la coupelle pour obtenir ce dernier métal pur ; si le plomb est très-pauvre, on le soumet à une seconde fusion, et on agite le bain pour concentrer l'argent dans la partie inférieure. On n'a plus ensuite qu'un plomb d'œuvre riche en argent que l'on soumet à la coupellation.

Ce traitement est le seul qui ait été employé jusqu'ici, et l'on n'a jamais songé à retirer immédiatement l'argent que renferme la galène, et par conséquent sans avoir recours à la coupellation ; on peut néanmoins lui en substituer deux autres qui exigent au préalable la sulfatation de la galène, le traitement électro-chimique et le traitement au cazo, qui se rattache au précédent et qui est en usage dans quelques parties de l'Amérique.

Nous avons montré, page 297, comment il fallait griller la galène pour la préparer de manière à être soumise au traitement électro-chimique et au traitement par le cazo ; il s'agit maintenant de donner les résultats obtenus dans plusieurs opérations faites sur une grande échelle avec la galène de Saint-Santin-Cantalès (Cantal) non séparée de la gangue, et qui a donné à l'essai :

Teneur en plomb..................	0,28
Id. en argent..................	0,0072

650 kilogrammes de cette galène avec gangue et pyrites ont été grillés avec 10 p. % de sel marin, et mis en digestion pendant vingt-quatre heures avec 1,000 litres d'eau salée marquant 25° à l'aréo-

mètre. Le tout a été remué à deux reprises pendant une heure.

3 litres de la dissolution traités dans l'appareil électro-chimique ont donné :

Plomb en éponge..................	5k,800
Plomb fondu......................	5, 170
Argent...........................	0, 110

Soit, par litre :

Plomb............................	17k,1
Argent...........................	0 ,366

Si l'on eût pu traiter les 1,000 litres, on en aurait eu :

Plomb...	17k,100,	au lieu de	28k,20
Argent ..	0, 366	id.	0, 468

Il restait donc encore dans le minerai 11k,10 de plomb et 0k,022 d'argent. On aurait ainsi enlevé avec 1000 litres d'eau salée, les 0,8 de la teneur en argent.

1,000 kilogrammes du même minerai ont encore été grillés avec 10 pour 100 de sel marin sans pyrites. Une prise d'essai de 1000 grammes a été traitée avec l'eau salée jusqu'à parfait épuisement. Ce traitement a exigé 7 litres d'eau salée saturée.

Les 3 premiers litres ont donné dans l'appareil fonctionnant avec un couple cuivre et fer 5g,9, qui, passés à la coupelle, ont laissé 0g,380 d'argent.

2 autres litres ont produit un précipité pesant 1g,3, lequel, passé à la coupelle, a laissé un bouton de retour de 0g,075. Dans les deux expériences, le rapport entre le précipité plombeux et l'argent a été à peu près le même.

Enfin, on a mis dans l'appareil électro-chimique les 4 litres restant de la dissolution ; on a retiré 0g,2 de précipité métallique, qui ont donné à la coupelle 0g,031 d'argent.

On a donc retiré successivement en argent :

Dans les 3 premiers litres............	0g,380
Dans les 2 suivants...................	0 ,075
Dans les 4 derniers...................	0 ,031
	0g,486

Les 3 premiers litres de la dissolution ont donc enlevé au minerai les 0,694 de l'argent qui se trouvait dans le minerai. Ce fait est d'une grande importance, car il démontre la possibilité de retirer

l'argent sans avoir besoin de soumettre au traitement électro-chimique toute la quantité d'eau salée nécessaire pour épuiser le minerai grillé, fait qui a déjà été signalé.

Le résidu provenant du lavage des 1000 grammes de minerai renfermait encore 0g,244 d'argent; ainsi on a retiré :

	0g,486	d'argent.
On a laissé.....	0 ,244	»
	0g,730	

On n'a donc chloruré que les deux tiers de l'argent, et cela uniquement parce que l'on a grillé sans pyrites.

900 kilogrammes ont été mis dans la cuve à minerai, d'abord avec 2700 litres d'eau salée, puis avec 1800, et en dernier lieu à plusieurs reprises, avec 1800 autres litres jusqu'à épuisement complet. Les 7000 litres d'eau salée ont été traités successivement dans l'appareil électro-chimique, et on a retiré après coupellation 0k,430 d'argent, au lieu de 0k,700 que l'on eût obtenu sauf les pertes ordinaires, si la chloruration eût été faite avec sel et pyrites. Dans le traitement de 1000 grammes, on avait laissé presque tout le plomb dans l'eau salée; on en a précipité une partie à l'état d'oxyde avec un lait de chaux ajouté en quantité convenable. Le précipité obtenu, composé de sulfate de chaux et d'oxyde de plomb, pesait, après dessiccation, 130 grammes. Il a donné à la fonte et à la coupellation :

Plomb	36g,40
Argent..........................	0 ,080

Le résidu, qui après lavage pesait 830 grammes, contenait encore :

Plomb	53g,
Argent..........................	0 ,110

En résumé, on a obtenu :

1° Dans les opérations électro-chimiques, environ	6g
2° Dans la précipitation par la chaux	36
3° Dans les résidus..........................	53
	95g.

Argent retiré directement....................	0g,486
« provenant du traitement par la chaux...	0 ,080
« laissé dans les résidus................	0 ,110
	0g,676

Ces résultats mettent bien en évidence la nécessité de griller la galène avec des pyrites, pour la mettre dans l'état le plus convenable pour être traitée électro-chimiquement.

Une dernière expérience en grand de grillage avec pyrites et sel marin devenait donc indispensable pour fixer les idées sur les avantages résultant de ce mode de grillage. On trouvera ci-après les résultats obtenus.

On a soumis au grillage 1,300 kilogrammes de minerai de Saint-Santin, gangue comprise, avec 10 p. 100 de pyrites et autant de sel marin préalablement décrépité. Ce minerai avait pour teneur :

Plomb...........................	0g,3125
Argent...........................	0 ,00150

Pour déterminer la durée du grillage qui donne le meilleur rendement, on a fait cinq opérations successives, en fractionnant les 1,300 kilogrammes.

Voici les résultats obtenus dans cinq grillages successifs :

300 kil. 1er grillage. Durée : 3 heures.
10 gram. ont donné à l'essai :

		Teneur.	Teneur du minerai brut.
Plomb.....	3g,060 ..	0,306 ..	0,3125
Argent.....	0 ,134 ..	0,00134 ..	0,00139

200 kil. 2e grillage. Durée : 3 heures.
10 gram. ont donné à l'essai :

Plomb.....	30g, ..	0,30 ..	0,3125
Argent.....	0 ,134 ..	0,00134 ..	0,00139

200 kil. 3e grillage. Durée : 3 heures.
10 gram. ont donné à l'essai :

Plomb.....	30g, ..	0,30 ..	0,3125
Argent.....	0 ,142 ..	0,00142 ..	0,00139

300 kil. 4e grillage. Durée : 2 heures et demie.
10 gram. ont donné à l'essai :

Plomb.....	31g,60 ..	0,316 ..	0,3125
Argent.....	0 ,154 ..	0,00154 ..	0,00139

300 kil. 5e grillage. Durée : 2 heures et demie.
10 gram. ont donné à l'essai :

Plomb.....	32g, ..	0,32 ..	0,3125
Argent.....	0 ,144 ..	0,00144 ..	0,00139

La moyenne du plomb trouvé dans le minerai grillé est de 30,80, et celle de l'argent de 0,146 p. 100, ce qui donne pour teneur :

En plomb	0,308
En argent	0,00146

Les rendements en argent, dans ces cinq opérations, présentent des différences; cela tient à ce qu'il est bien difficile de griller la galène en remplissant toujours les mêmes conditions.

Par l'effet de l'addition de 10 p. 100 de pyrites et autant de sel marin, le minerai avait augmenté de poids; il n'est pas étonnant par conséquent que la teneur en argent du minerai grillé ait été trouvée moins forte que celle du minerai non grillé.

Pour savoir si l'on n'avait rien perdu dans le grillage par la volatilisation, on a fait l'essai des produits recueillis dans les chambres de condensation. Ces produits pesaient 7 kilogrammes, qui ont donné à l'essai 0,924 de plomb et 0,005 d'argent; or, les 1,300 kilogrammes de galène renfermaient 1k,95 d'argent. On a donc retrouvé dans les chambres de condensation 0,0027 de la teneur totale en argent, quantité insignifiante.

Ces essais terminés, on a pris 100 grammes de chacun des cinq grillages, et on les a soumis au traitement électro-chimique, après épuisement complet avec l'eau salée.

1er grillage. 100 gram. ont laissé un résidu pesant 24 grammes, qui ont donné à l'essai :

		Teneur.
Plomb	2g,4	.. 0,1
Argent	0,022	.. 0,00091

2e grillage. 100 gram. ont laissé un résidu pesant 22 grammes, qui ont donné à l'essai :

Plomb	3g,	.. 0,13
Argent	0 ,014	.. 0,00063

3e grillage. 100 gram. ont laissé un résidu pesant 24 grammes, qui ont donné à l'essai :

Plomb	3g,	.. 0,12
Argent	0 ,010	.. 0,00025

4e grillage. 100 gram. ont laissé un résidu pesant 25 grammes, qui ont donné à l'essai :

Plomb	9g,	.. 0,36
Argent	0 ,040	.. 0,0016

5ᵉ grillage. 100 gram. ont laissé un résidu pesant 26 grammes, qui ont donné à l'essai :

Plomb..........	6ᵍ,6	.. 0,25
Argent.........	0 ,028	.. 0,001

Ces résultats montrent que les résidus, après lavage et épuisement avec l'eau saturée de sel marin, pesaient environ le quart du poids des minerais grillés, et la teneur en plomb et en argent a été la plus forte quand le grillage n'a duré que deux heures et demie.

En soumettant au traitement électro-chimique les différentes portions grillées, on a trouvé pour :

100 kil. du 1ᵉʳ grillage :	Plomb,	27ᵏ,60	au lieu de	30ᵏ,4
	Argent,	0 ,128	id.	0 ,134
100 » du 2ᵉ id.	Plomb,	27 ,	id.	30 ,
	Argent,	0 ,136	id.	0 ,154
100 » du 3ᵉ id.	Plomb,	27 ,	id.	30 ,
	Argent,	0 ,140	id.	0 ,142
100 » du 4ᵉ id.	Plomb,	21 ,	id.	31 ,60
	Argent,	0 ,110	id.	0 ,154
100 » du 5ᵉ id.	Plomb,	23 ,60	id.	32 ,
	Argent,	0 ,122	id.	0 ,144

On voit par ces essais que l'on a retiré en moyenne dans les trois premiers grillages opérés dans le même temps (trois heures), 27ᵍ,20 de plomb, au lieu de 30 grammes, et 0ᵍ,135 d'argent, au lieu de 0,143. Ainsi on a perdu de la teneur totale :

En argent................	0,055
En plomb.................	0,09

Si l'on eût continué au delà de trois heures les trois premiers grillages, on aurait encore laissé moins de plomb et d'argent dans les résidus.

Le plomb et l'argent ont été retirés des 1300 kilogrammes à l'état de poussière métallique que l'on a fondue dans un fourneau à réverbère en la tassant, encore humide et lavée, dans un creuset, et la recouvrant de poussière de charbon.

L'opération dont nous venons de rapporter les résultats a été satisfaisante.

Plusieurs autres opérations ont été faites avec 500 et 1000 kilogrammes de galène avec un égal succès ; seulement on a obtenu du plomb d'œuvre très-riche en argent, en ne laissant les dissolutions

en contact avec les couples voltaïques que pendant peu d'heures, conformément au principe exposé page 369.

Les détails circonstanciés dans lesquels nous sommes entrés suffisent pour faire connaître le mode de grillage qu'il est nécessaire d'employer pour le traitement électro-chimique de la galène, ainsi que les avantages qui résultent de ce traitement pour obtenir des plombs d'œuvre très-riches. Nous avons une observation à faire qui n'est pas sans intérêt.

Le sulfate de plomb dissous dans une solution saturée de sel marin semble former deux combinaisons ; le plomb s'y trouve combiné avec l'acide sulfurique et avec le chlore, autant que l'on peut en juger à l'aide des réactifs en usage qui ne précipitent qu'une partie du plomb, tandis que l'autre est décomposée en proportion assez considérable, soit par d'autres réactifs, soit au moyen de l'action électro-chimique. Cela tient à ce que dans la réaction du sulfate de plomb dissous dans l'eau salée, sur le chlorure de sodium, il se produit du sulfate de soude et du chlorure de plomb. Ce qui explique comment il se fait que des dissolutions de sulfate de plomb, quoique ne précipitant pas ou précipitant peu, en y versant une forte proportion d'eau, donnent des précipités électro-chimiques abondants.

Si l'on verse dans une dissolution de ce genre, qui ne marque plus par l'eau, une solution de chromate de potasse, on a un précipité abondant de chromate de plomb qui décèle la présence du chlorure.

Traitement des différents minerais du Mexique.

1re Expérience. *Minerai de Veta Grenade.*

Nous commencerons par exposer les opérations que nous avons faites en premier lieu, afin que l'on puisse suivre plus facilement les modifications successives que l'on a apportées au procédé électro-chimique.

Minerai très-quartzeux, renfermant des pyrites et de la blende; l'argent s'y trouve à l'état métallique et de sulfure.

Teneur en argent........................ 0,00175

50 kilogrammes de ce minerai, après avoir été porphyrisés et tamisés, ont été grillés pendant une heure, après quoi on a ajouté 2k,50 de sel marin et autant de pyrites, et l'on a continué le grillage pendant une heure et demie en chauffant fort. Le minerai grillé pesait 54k,50.

On a traité ces $54^k,50$ par l'eau salée jusqu'à parfait épuisement. On a retiré 662 grammes de plomb argentifère, ayant une teneur environ de 0,099.

Les $54^k,50$ ont donc donné.............	$52^g,08$ d'argent.
Les résidus renfermaient encore.........	30 ,00
	$82^g,08$
Il manquait pour arriver à la teneur de 0,00175............................	5 ,42
	$87^g,50$

En regrillant de nouveau le résidu, on n'a pas enlevé plus de 0,000025 de sa teneur.

La première opération a donné les 0,6 de l'argent contenu dans le minerai.

Ce faible rendement tient à ce que l'on n'avait pas ajouté assez de pyrites dans le grillage.

2e Expérience. *Minerai de San Clemente.*

Ce minerai est composé de métal négro (mélange de blende, de pyrites, de galène, etc.) et de colorado (minerais ocreux, caverneux et presque friables). Teneur en argent : 0,0038.

45 kilogramme de minerai porphyrisés et tamisés ont été grillés seuls pendant une heure trois quarts; on y a ajouté ensuite 5 kilogrammes du même minerai, au lieu de pyrites, et $2^k \frac{1}{2}$ de sel marin. Le grillage a continué encore pendant une heure et demie, après quoi on a défourné. Le tout, après grillage, pesait $47^k,28$.

Ces $47^k,28$, traités électro-chimiquement, ont donné $1^k,980$ de plomb argentifère qui ont donné à la fonte :

$1^k,555$ ayant une teneur de 0,0876 en argent, soit pour 50 kilogrammes...............................	$136^g,22$
Les résidus renfermaient encore 0,00035, soit pour les 5 kilogrammes de résidu...............	15 ,75
Il a manqué pour arriver à la teneur reconnue...	38 ,02
	$190^g,00$

On a donc retiré en totalité pour 100 kilogrammes, $272^g,44$ sur 380 grammes, c'est-à-dire les 0,75.

Il est à remarquer que les $38^g,03$ qui ont manqué se trouvaient à l'état de chlorure dans $1^k,980$ du précipité électro-chimique qui n'avait été lavé qu'au bout de trois jours; l'argent, qui s'y trouvait

dans un grand état de division, s'est promptement chloruré au contact de l'air en présence du sel marin. De sorte qu'en réalité, on a retiré :

des 50 kilogrammes.....	130g,22 38 ,03	174g,25 d'argent.
Soit pour 100 id.		348g,50
On a laissé dans les résidus..........		31 ,50
Teneur totale.......		380g,00

On a donc laissé dans les résidus 0,09 de la teneur en argent.

3e Expérience. *Minerai de Guanaxato (rayas)*, très-quartzeux. L'argent s'y trouve en grande partie à l'état métallique (teneur, 0,003).

Ce minerai ne se prête pas aussi bien au traitement électro-chimique, attendu que, l'argent s'y trouvant en grains plus ou moins fins, la chloruration n'est que superficielle sur les grains les plus gros.

50 kilogrammes ont été grillés chauds pendant une demi-heure, après quoi on a continué le grillage en ajoutant 5 kilogrammes de sel marin et pareille quantité de pyrites. Le tout, qui pesait après grillage 57k,600, a été mis en digestion avec 416 litres d'eau salée. Après décantation, on a mis la liqueur dans l'appareil électro-chimique, qui a fonctionné avec un couple zinc et cuivre pendant quatre-vingt-seize heures environ.

On a retiré en plomb argentifère non fondu 670 grammes, ayant une teneur de 0,1025 d'argent.

On a donc obtenu en argent..................	68g,675
Perte à la fonte et à la coupellation due à la présence du chlorure d'argent................	11 ,325
Les résidus renfermaient.....................	70 ,00
	150g,00

On a retiré un peu plus de la moitié de la teneur en argent.

La perte est due : 1° à la volatilisation pendant la fonte du chlorure d'argent formée avec le contact prolongé de l'argent en poudre et du sel. 2° A une chloruration incomplète.

M. Berthier ayant trouvé que le précipité métallique, avant la fonte, renfermait du chlorure d'argent, on a pris 10 grammes que l'on a traités par l'acide acétique; puis le résidu, après avoir été lavé, a été passé à la coupelle avec de la litharge mis dans le filtre;

on a obtenu 1g,190. Les 670 grammes devaient donc renfermer 79g,63 d'argent; perte, 70g,37.

Le cazo a donné pour 100 grammes en argent, 0,112.
Soit pour 670.............................. 75g,04
Cette opération est moins favorable que la précédente.

Il devenait nécessaire de recommencer l'opération en apportant quelques changements dans le grillage. 200 kilogrammes de minerai de Guanaxuato ont été moulus et tamisés. 20 grammes, traités d'abord par l'eau régale, puis par l'ammoniaque, ont laissé un résidu qui a donné à l'essai 0g,004 d'argent, et dont la teneur par conséquent était de 0,0002. L'argent contenu dans le résidu, n'ayant pu être enlevé par l'eau régale, devait être encastré dans le quartz, bien que le minerai mouln ait été passé au tamis.

100 kilogrammes de ce minerai ont été grillés modérément pendant une heure dans un four à réverbère; on a ajouté ensuite 5 p. 100 de sel marin et autant de pyrites, et l'on a continué à griller de la même manière pendant une heure; après ce temps, on a défourné. Le tout pesait 105 kilogrammes. Le minerai grillé avait une teneur de 0,00212.

20 grammes de ce minerai grillés, traités par l'ammoniaque, laissèrent un résidu ayant encore une teneur de 0,0006. La chloruration était donc incomplète, car on ne devait pas laisser dans les résidus plus de 0,0002.

On a fait un second grillage sans aucune addition pendant une demi-heure. Le poids du minerai ne changea pas. 10 grammes fondus ont donné, après coupellation, 0g,022 d'argent.

Dans le minerai de Saint-Santin grillé suivant la méthode que nous avons indiquée, il existe, suivant M. Berthier, de l'oxychlorure de plomb. Nous avons reconnu, de notre côté, qu'il se formait quelquefois dans le grillage, et même dans la chloruration par voie humide, des oxychlorures de plomb et de cuivre. Il nous vint aussitôt à l'idée qu'en grillant longtemps le guanaxuato, il se formait une combinaison de chlorure d'argent et de cuivre, insoluble dans l'eau salée, et dont la présence était un obstacle au traitement électro-chimique du minerai. Ayant grillé fortement pendant une heure 200 grammes de minerai, moitié fut traitée par l'ammoniaque, moitié par l'eau salée. La dissolution ammoniacale donna presque tout le chlorure d'argent contenu, tandis que l'eau salée n'enleva qu'une très-faible quantité de chlorure. L'ammoniaque avait détruit

la double combinaison, ce que n'avait pu faire la dissolution salée. Il est donc indispensable de chlorurer l'argent sans qu'il y ait production de double chlorure, ou du moins, s'il se forme dans le grillage, il faut avoir un moyen de le décomposer, sans quoi le traitement électro-chimique n'est pas possible. On y parvient par une nouvelle addition de pyrites.

On a grillé de nouveau dans le four à réverbère 100 kilogrammes pendant plusieurs heures avec du sel marin et 10 p. 100 de pyrites, en fractionnant l'addition de ces dernières, c'est-à-dire en ajoutant 5 p. 100 en commençant et pareille quantité vers la fin du grillage; le poids n'avait pas sensiblement changé.

20 grammes de ce minerai regrillé, après avoir été traités par l'ammoniaque, ont donné à l'essai 0^{g},006, correspondant à 0,0003; or, comme le minerai renfermait 0,0002, qui ne pouvaient être enlevés à cause de la mauvaise mouture, l'opération de la chloruration devait donc être considérée déjà comme satisfaisante.

Les 100 kilogrammes ont été traités par l'eau salée; 20 grammes de résidu, après l'entier épuisement, n'ont donné à l'essai que 0^{g},004, indiquant une teneur de 0,0002. Ce résultat est donc des plus satisfaisants. La solution qui avait servi à épuiser les 100 kilogrammes, traitée électro-chimiquement, a donné 0^{k},225 correspondant à une teneur de 0,00225, qui est à peu près celle que l'on devait trouver.

On voit par là que, pour avoir une bonne chloruration, il faut donner un bon coup de feu vers la fin de l'opération, puis faire une nouvelle addition de pyrites; car en prolongeant le grillage hors de la présence des pyrites, il se forme des oxychlorures et des doubles chlorures.

L'addition de pyrites après chloruration avec le sel marin a pour but de détruire les oxychlorures, par suite de la réaction du persulfate de fer et du sel sur ces composés, et de compléter la chloruration.

La chloruration du minerai de Guanaxuato consiste donc à griller d'abord assez fortement avec 5 p. 100 de sel marin, et de manière que la masse soit tenue au rouge pendant un quart d'heure, puis à continuer le grillage avec 5 ou 10 p. 100 de pyrites suivant le minerai pendant le même temps, la masse tenue toujours au rouge vif, et défourner immédiatement après. En se conformant à ces prescriptions, nous sommes parvenus à chlorurer convenablement 100 kilogrammes de minerai avec addition de 5 p. 100 de pyrites seule-

ment. On parvient aussi à chlorurer avec un coup de feu vif, en grillant d'abord le minerai, puis en continuant le grillage et ajoutant simultanément le sel marin et les pyrites. On voit par là que l'on peut griller le minerai de Guanaxuato aussi complétement que possible. Les minerais qui renferment peu de galène devront être grillés de la même manière.

Est-il possible de traiter au cazo le minerai grillé imparfaitement? 10 kilogrammes de ce minerai, passés au cazo, ont donné 20g,800; on a donc retiré tout l'argent qui n'était pas encastré dans le quartz.

Ce résultat est très-important, en ce qu'il montre que, lorsque la chloruration n'est pas complète, le traitement au cazo peut donner tout l'argent, quand ce dernier est à l'état métallique.

20 grammes de ce minerai, regrillés après avoir été traités par l'ammoniaque, ont donné à l'essai un résidu renfermant encore 0g,006, correspondant à 0,0003; or, comme le minerai renfermait 0,0002 qui ne pouvaient être enlevés à raison de la mauvaise mouture, l'opération était déjà satisfaisante et annonçait en même temps que le minerai n'avait pas reçu de coup de feu convenable.

Ces résultats indiquent bien qu'il faut donner un coup de feu convenable pour avoir une bonne chloruration avec addition de pyrites. Les expériences suivantes ne laissent aucun doute à cet égard.

Le four ayant été chauffé fortement, on y a introduit 100 kilogrammes de minerai, avec 5 kilogrammes de sel marin; on a grillé pendant ¾ d'heure, jusqu'à ce que la masse ait atteint la température rouge. On a ajouté ensuite 5 kilogrammes de pyrites, et l'on a continué le grillage pendant ¼ d'heure. On a retiré environ le tiers des 100 kilogrammes, et l'on a continué à griller avec un feu vif les deux autres tiers pendant 10 minutes. On a enlevé la moitié environ de ce qui restait dans le four, et l'on a continué à griller le reste pendant 10 minutes à un feu vif.

Les 3 parties ont été pesées séparément :

La première pesait................	30k,200
La deuxième pesait................	38, 500
La troisième pesait................	36, 420
Total..............	105k,120

Le résultat du traitement de ces trois parties va indiquer la marche de la chloruration pendant le grillage, et ce qu'il faut faire pour chlorurer complétement le minerai de Guanaxuato par la voie sèche.

Les 30k,200, traités par le procédé électro-chimique, ont donné un

dépôt métallique pesant 260 grammes, renfermant 27^{g},650 d'argent.

20 grammes du résidu ayant donné à l'essai 0^{g},025 d'argent, il s'ensuit que la teneur du résidu était de 0,00125, teneur évidemment trop considérable.

Les 38^{k},500, traités également par le procédé électro-chimique, ont donné un précipité métallique pesant 456^{g},230, qui, fondu et coupellé d'après la méthode de M. Berthier, a donné 57^{g},102.

20 grammes de résidu ont donné à l'essai 0^{g},012, correspondant à une teneur de 0,0006. Cette opération est préférable à la précédente.

Les 36^{k},420, qui avaient subi le plus fort grillage, traités par le procédé électro-chimique, ont donné 702^{g},50 de précipité métallique, et à la fonte 71^{g},900 d'argent, après coupellation.

20 grammes de résidu n'ont laissé que 0,004. Teneur, 0,0002, qui peut être négligée.

En récapitulant les produits de ces trois opérations, nous voyons :

1° Teneur de 30^{k},200 d'après l'essai.......	66^{g},440
On a retiré..............	27, 650
Il devait rester dans les résidus.	38, 790
Les résidus renfermaient d'après l'essai..	37, 750
Perte dans les opérations...	1^{g},040
2° Teneur de 38^{k},500 d'après l'essai.......	84^{g},070
On a retiré..............	57, 102
Il devait rester dans les résidus.........	26, 968
Les résidus renfermaient d'après l'essai..	23, 010
Perte dans les opérations...	3^{g},958
3° Teneur de 36^{k},420..................	80^{g},124
On a retiré..............	71, 900
Il devait rester dans les résidus....	8, 224
Les résidus renfermaient d'après l'essai..	7, 284
Perte dans les opérations...	0^{g},940

On voit donc qu'avec un peu d'habitude, on peut griller le minerai de Guanaxuato aussi complétement qu'on peut le désirer; les minerais qui renferment peu de galène devront être grillés, en suivant la marche que je viens d'indiquer.

Le traitement électro-chimique des 100 kilogr. de Guanaxuato en trois parties, n'a demandé que 36 heures; la seconde opération a exigé 390 litres d'eau salée. Cette rapidité dans la réduction est due à l'attention qu'on a eue d'agiter continuellement l'eau en contact avec les lames métalliques, afin de ramener au-dessus la dissolution du fond. Il est très-facile d'expliquer pourquoi la partie inférieure de la solution cède plus promptement son argent au courant que la partie supérieure. Aussitôt que le zinc est attaqué, l'électricité négative est chassée dans le cuivre, qui agit immédiatement sur le sel d'argent. C'est par conséquent sur les bords et principalement sur les parties inférieures, là où le courant quitte les conducteurs, que l'action est la plus forte. Quand quelques-unes des parties liquides ont perdu leur chlorure d'argent, le courant agit sur le sel marin qui se trouve en contact avec les lames métalliques; on évite la décomposition du sel, du moins en grande partie, en agitant continuellement la solution. Les résultats obtenus sont alors des plus satisfaisants.

Analyse du dépôt électro-chimique provenant du traitement du minerai de Guanaxuato. En traitant ce dépôt par l'acide acétique, on dissout l'oxyde de plomb formé pendant l'oxydation du plomb encore humide, et le dépôt lavé, puis traité à chaud par l'acide nitrique, donne du chlorure d'argent. On ignore si ce composé n'est pas dû à une partie de sel marin qui n'aurait pas été enlevée par les eaux de lavage, ou bien à la réaction lente du sel marin sur l'argent du précipité métallique avant le lavage. Nous serions assez disposés à admettre cette dernière explication, attendu que l'on se rendrait compte ainsi de la présence de la soude libre dans le précipité. Rien ne serait plus facile alors que de coupeller sans perdre de chlorure d'argent; il suffirait de mêler au précipité de la poussière de charbon, afin de revivifier l'oxyde de plomb, et de produire ainsi du plomb à l'état naissant, qui décomposerait le chlorure. Ce moyen est employé par M. Berthier pour coupeller le chlorure d'argent.

Analyse du précipité métallique obtenu dans le traitement électro-chimique du minerai de Guanaxuato, par M. Berthier.

Argent métallique	0,1160
Chlorure d'argent	0,0030 à 0,004
Plomb	0,6050
Cuivre	0,0720
A reporter	0,7960

Report	0,7960
Chlore	0,0335
Sable et oxyde de fer	0,0350
Oxygène, acide carbonique, etc	0,1355
	1,0000

Suivant M. Berthier, on peut traiter comme il suit ce produit :

Dissoudre le plomb et le cuivre dans l'acide acétique, précipiter le cuivre par le plomb ; recueillir l'acétate de plomb ; fondre l'argent avec le carbonate de soude ou autre fondant alcalin.

On a traité ainsi par l'acide acétique 10 grammes prélevés sur 670 grammes de précipité de Guanaxuato. Le résidu a été mis sur un bain de plomb avec de la litharge et de la poussière de charbon. On a trouvé 1g,172 d'argent, au lieu de 1g,190. On a donc perdu dans la fonte 0,018, quantité insignifiante.

Les 660 grammes restant ont été traités également par l'acide acétique à chaud pour dissoudre le cuivre et le plomb, qui se trouvaient en partie à l'état d'oxyde ; puis on a fondu le résidu avec du carbonate de soude. On a obtenu 77g,088 d'argent, au lieu de 78g,54. Ce mode de traitement est donc aussi avantageux que possible : il ne peut être employé que dans les localités où le carbonate de soude est à bon marché, comme au Mexique.

Nous nous sommes étendus un peu longuement sur le traitement du minerai de Guanaxuato, attendu que ce minerai, étant très-peu pyriteux et renfermant la plus grande partie de son argent à l'état métallique, présentait plus de difficulté à la chloruration que les minerais pyriteux. En suivant les prescriptions que nous avons indiquées, on peut arriver à chlorurer aussi complétement que possible, pourvu toutefois que le minerai ne contienne pas de gros grains d'argent.

4e Expérience. *Minerai riche du Fresnillo* (teneur, 0,00287).

100 kilogrammes ont été grillés après pulvérisation pendant deux heures, après que le four avait été chauffé, avec 10 kilogrammes de pyrites et autant de sel marin. Le tout a été partagé en deux lots.

Le premier lot a donné au cazo		0k,140 d'argent.
Les résidus renfermaient	0g,004	
Le deuxième lot, traité électro-chimiquement, a donné :		
Argent coupellé		0k,132
Les résidus renfermaient	0g,005	
Perte à la fonte par la volatilisation du chlorure		0k,006
		0k,278

La quantité laissée dans les résidus ou perdue dans le traitement est 0,032 de la teneur totale.

Traitement des minerais blendeux. Le minerai d'argent de Pamplona (Colombie) est un des plus rebelles à l'amalgamation américaine que l'on connaisse, à raison de sa composition complexe, comme on en jugera par l'analyse suivante faite en Angleterre.

Matières terreuses	0,23482
Soufre	0,29630
Zinc	0,18934
Fer	0,22420
Cuivre	0,07642
Argent	0,01303
Or	0,00048
Perte	0,00541
	1,00000

En moyenne, le minerai de Pamplona a une teneur de 0,01, tantôt un peu plus, tantôt un peu moins. Le minerai que nous avons traité renfermait en outre de 0,05 à 0,06 de plomb. Il est composé évidemment d'un mélange de différents sulfures à bases de zinc, de fer, de cuivre, d'argent et de plomb, avec une assez forte teneur en or. Il ne peut pas être chloruré par la voie humide, et force à de grandes précautions pour l'être par la voie sèche, à cause de la présence de la blende, qui exige que l'on chauffe fort pour la décomposer, ce qui peut entraîner la volatilisation d'une partie du chlorure d'argent.

En général, quand un minerai contient une forte teneur en argent, il devient difficile d'obtenir une chloruration parfaite, surtout quand l'argent est en parties d'une certaine grosseur, lesquelles ne se chlorurent qu'à la surface.

La chloruration de ce minerai par la voie sèche exige une pulvérisation aussi parfaite que possible, et l'emploi de la chaux qui produit, en général, de bons effets avec les minerais blendeux.

Première grande opération. 500 kilogrammes ont été grillés pendant six heures, avec 30 kilogrammes de chaux et 15 kilogrammes de sel marin, puis remoulus et regrillés pendant trois heures avec 5 autres kilogrammes. La moitié grillée a été mise en digestion avec 1,200 litres d'eau salée, quantité bien inférieure à celle qui était nécessaire pour dissoudre tout le chlorure d'argent formé. 1,000 litres environ out été mis dans deux cuves électro-chimiques

renfermant chacune seize lames de cuivre de 77 centimètres de longueur sur 30 de largeur, et dix-huit lames de plomb de 90 centimètres de longueur sur 14 de largeur, placées dans plusieurs tonneaux de cuir renfermant environ 50 litres d'eau salée. Douze heures après, la liqueur ne précipitait plus par l'eau. On a laissé encore quelque temps fonctionner les appareils pour que la décomposition fût complète.

Les dépôts électro-chimiques, recueillis, séchés et soumis à la coupellation, ont donné................ 0k,56525 d'argent.

Les 1,200 litres renfermaient donc.	0 ,67830
Les résidus....................	0 ,02223
	0k,70053

On a substitué le zinc au plomb; on a eu un précipité métallique pesant 6k,783, qui ont donné à la fonte, puis à la coupellation, 5k,400 de plomb et 0k,22 d'argent. Il résulte de là que 1 litre d'eau salée a dissous 0k,585 d'argent. On voit donc que le traitement électro-chimique avec les lames de plomb n'a laissé dans l'eau salée et les résidus que 0,032 de la teneur totale.

Nous allons rapporter les diverses opérations faites sur plusieurs lots de minerai de Pamplona, et d'abord sur un lot de 139 kilogr.

Le minerai, passé au moulin, a été grillé pendant cinq heures avec 6 p. 100 de chaux et 15 p. 100 de sel marin et autant de pyrites; en ménageant le feu en commençant afin d'éviter un ramollissement qui nuit singulièrement au grillage.

Le minerai grillé a été repassé au moulin et bluté, puis traité jusqu'à épuisement avec la solution saturée de sel marin, qui a été soumise au traitement électro-chimique.

Cette première opération a donné un dépôt métallique pesant....................................	5k,250
Le résidu, après un second grillage avec 5 p. 100 de pyrites, a donné dans l'appareil électro-chimique un dépôt métallique pesant......................	4 ,400
	9k,650

Les essais indiquaient encore dans les résidus une teneur de 0,00135.

Les résidus, grillés pour la troisième fois avec 5 p. 100 de pyrites, ont donné encore dans l'appareil électro-chimique un dépôt pesant.......................	2 ,650
	12k,300

Ces 12^{k},300, passés à la coupelle avec 59 kilogrammes de plomb, ont donné en argent .... 1^{k},238
La litharge et les fonds de coupelle renfermaient.... 0 ,036

1^{k},274

Ce produit dépasse de 0^{k},036 celui qui était indiqué par les essais.

Le lingot pesait....................	1^{k},274925
Essayé pour or a donné...............	0 ,004740
Argent............	1^{k},270185

Ce traitement est satisfaisant sous le rapport du rendement, mais non sous celui du grillage, attendu que l'on a été forcé de répéter trois fois cette opération : cela vient, 1° de ce que le premier grillage n'avait pas été prolongé ; 2° de la difficulté de griller complétement les minerais riches, surtout quand ils renferment des grains d'argent d'une certaine grosseur.

La présence de l'or constate un fait important, la chloruration d'une portion, petite à la vérité, de l'or contenu dans le minerai, fait constaté depuis par M. Duport, au Mexique.

Pour savoir combien il restait d'or dans les 110 kilogrammes de résidu, on les a passés avec du mercure dans un moulin destiné à tourner les cendres d'orfévre. On a obtenu un amalgame très-cuivreux, qui, scorifié après volatilisation du mercure avec des fonds de coupelle et coupellé, a donné :

Or.......................... ...	17^{r},586
Argent.........................	3,404

Les résidus, après ce traitement, renfermaient encore :

Argent........................	0,041800
Or............................	0,00440

En résumé, le traitement des 139 kilogrammes du minerai complexe de Pamplona, a donné :

Argent.	1re opération................		1^{k},274925	1^{k},320129
	2e id.	....	0 ,003404	
	3e id.	dans les résidus...	0 ,041800	
Or.....	1re opération................		0^{k},004740	0^{k},026726
	2e id.	....	0 ,017586	
	3e id.	dans les résidus...	0 ,004400	

Or les 139 kilogrammes renfermaient :

Argent	1k,356640
Or	0 ,044880
On a retiré en argent	1 ,320129
Id. en or	0 ,026726
Perte en argent	0 ,036511
Id. en or	0 ,018154

Ces pertes proviennent :

1° De la coupellation : quand on projetait sur le bain de plomb le précipité métallique en poussière très-fine, le courant d'air en enlevait uue petite portion, inconvénient que l'on pourrait éviter dans les opérations en grand.

2° De la scorification du kilogramme de matière cuivreuse obtenue par l'amalgamation; car 2 grammes des 600 grammes de masse ont donné à l'essai :

Or	0g,153
Argent	0 ,032

Les 600 grammes auraient produit :

Or	45g,9
Argent	9 ,6

L'opération est satisfaisante, car on a laissé dans les résidus d'un minerai riche 0,032 de la teneur en argent.

Une seconde expérience a été faite avec un autre minerai de la même localité, dont voici la composition :

Silice	25,480
Soufre	29,630
Zinc	12,934
Fer	22,420
Cuivre	7,642
Argent de	1,040 à 1,045
Or	0,040
	99,186

100 grammes de ce minerai ont été grillés pendant une heure et demie au rouge sombre avec 6 p. 100 de chaux, en ménageant le feu pendant trois quarts d'heure. L'essai sur 20 grammes a donné 1g,1759 d'argent aurifère pour 100 grammes de minerai. On a grillé ensuite avec 15 p. 100 de sel marin et autant de pyrites pendant

une demi-heure, puis on a donné un bon coup de feu pendant un quart d'heure.

Quand on n'emploie pas de chaux en commençant, le minerai s'agglutine, et le grillage ne peut s'effectuer. Après le grillage, le minerai pesait 120 grammes. L'essai a donné 1^g,180 d'argent aurifère pour 100 grammes de minerai; il n'y a donc pas eu de perte dans le grillage.

On a épuisé avec l'eau salée; le résidu ne pesait plus que 80 grammes.

Une prise d'essai de 20 grammes a donné 0^g,012 d'argent aurifère renfermant 0^g,008 d'or, et le résidu contenait 0^g,057 d'argent aurifère, ou 0,037 d'or, et 0,020 d'argent. Ce résultat est très-avantageux; seulement l'or était resté dans les résidus. Pour le retirer, il faut les passer au mercure, ou bien employer le procédé mexicain, qui consiste à mettre du mercure dans les arastres pour s'emparer d'une grande partie de l'or pendant la mouture.

1,000 kilogrammes de minerai de Pamplona, même composition, ont été traités avec un égal succès par le procédé électro-chimique, après grillage avec chaux, pyrites et sel marin. Le résidu ne renfermait pas au delà de 0,02 d'argent de la teneur totale. Tous les minerais du Mexique, dont la composition est semblable ou analogue, pourraient être chlorurés de la même manière.

Traitement du cuivre gris. Le cuivre gris, à raison de sa composition complexe, est un des minerais dont le traitement offre le plus de difficulté. Nous prendrons d'abord pour sujet des expériences le cuivre gris, qui a pour composition, d'après l'analyse qu'en a faite M. Berthier :

Cuivre	0,392	0,980
Arsenic	0,250	
Fer	0,045	
Antimoine	0,045	
Soufre	0,228	
Argent	0,010	

Tous les métaux sont combinés probablement avec le soufre dans ce minérai qui paraît être un double sulfure de cuivre et d'arsenic renfermant accidentellement de l'argent et d'autres métaux.

Ce qui nous importe le plus dans le traitement de ce minerai est l'opération du grillage, qui est indispensable non-seulement pour chlorurer l'argent, mais encore pour chasser une partie des com-

posés dont on n'a pas besoin. Le grillage du cuivre gris, pour être fait complétement, exige que l'on ménage d'abord beaucoup la chaleur au commencement de l'opération, afin d'éviter l'agglomération ; peut-être serait-il convenable d'employer la chaux. Dès l'instant que l'on commence à chauffer, il se dégage une fumée arsenicale très-abondante qui se dissipe peu à peu et est remplacée ensuite par un dégagement de gaz acide sulfureux. A la fin de l'opération, il faut chauffer jusqu'au blanc naissant pour décomposer les sulfates formés. Par le grillage le minerai perd un quart de son poids. Le minerai grillé renferme les substances suivantes : du deutoxyde de cuivre, de l'oxyde d'antimoine, du peroxyde de fer en partie combiné avec de l'acide arsénique; de l'argent qui s'y trouve presque en entier à l'état d'oxyde, et des matières pierreuses. Le minerai grillé se fond très-bien avec quatre fois son poids de flux noir : on obtient un culot d'un rouge pâle tirant sur le blanc, qui renferme de l'antimoine et de l'arsenic.

Ce même minerai grillé est attaqué facilement par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et surtout à l'aide de la chaleur. Tout le cuivre se dissout entièrement, ainsi que la plus grande partie de l'oxyde d'argent, environ 0,8; le résidu se compose de fer, d'antimoine, d'arsenic, de matières pierreuses et d'un peu d'argent, ainsi que la partie non grillée quand l'opération n'a pas duré assez longtemps. Le poids de ce résidu est le 0,27 ou le 0,28 du poids primitif.

En faisant bouillir ce résidu avec de l'acide sulfurique concentré, ou avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de nitre, on n'enlève qu'une quantité très-petite d'argent. Ce fait prouve que ce métal est combiné intimement avec différents oxydes, ce qui porte à faire croire qu'il doit être lui-même à l'état d'oxyde. M. Berthier, pour extraire l'argent contenu dans le résidu, a mélangé le minerai grillé avec de la litharge, et a réduit le mélange dans un creuset brasqué à une température peu élevée, ce qui lui a donné un culot pesant 0,85, composé de grenaille d'un gris de plomb, cassante et grenue. Après avoir retiré le plomb par la scorification, il a soumis le plomb à la coupellation. L'oxydation de l'argent est ici très-remarquable, puisque l'oxyde d'argent se réduit ordinairement quand on élève la température ; M. Berthier a observé que ce métal s'oxyde souvent, et que son oxyde peut subsister à une haute température quand il peut se combiner avec un certain nombre de substances. Il pense que c'est à la propriété que possède l'argent de

résister à l'action d'un grand nombre d'agents les plus énergiques, lorsqu'il est combiné avec des matières oxydées ou des sulfures et des arséniures, qu'il faut attribuer la difficulté que l'on éprouve à traiter les minerais qui les renferment, traitement qui en général est très-long et très-dispendieux.

Après avoir essayé différents procédés, M. Berthier croit que le traitement par l'acide sulfurique est le plus avantageux que l'on puisse employer, quoiqu'il ne dissimule pas cependant les difficultés que l'on rencontrera dans la pratique; nous allons le décrire avec quelques détails, parce qu'il nous importe de le connaître.

Le schlich, après avoir été fondu, devra être réduit en poudre très-fine, sous des meules, puis on le grillera dans un four à réverbère afin de chasser le soufre et d'oxyder complétement le cuivre. La matière grillée et blutée sera mise dans des chaudières de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu d'une certaine quantité d'eau, on chauffera jusqu'à l'ébullition, et après la dissolution de l'oxyde de cuivre on ajoutera de l'eau pour dissoudre les sulfates formés. Quand la liqueur sera éclaircie, on y placera des barreaux de plomb pour précipiter l'argent. On fera cristalliser ensuite la liqueur suffisamment concentrée, on enlèvera les cristaux formés, et les eaux-mères très-concentrées serviront à une nouvelle opération. M. Berthier fait observer ensuite que l'acide sulfurique ne dissout que les 0,8 de l'argent contenu dans le minerai, et qu'on doit avoir conséquemment un grand intérêt à retirer les 0,2 du résidu antimonial.

Pour décomposer le sulfate de cuivre, M. Berthier ne conseille pas de suivre l'ancienne méthode, qui consiste à précipiter le cuivre par de vieilles ferrailles et à fondre avec des scories. Il propose de suivre le procédé qu'il a indiqué pour le sulfate de plomb (*Annales des mines*, t. VIII, p. 175). Lequel est fondé sur la propriété que possèdent le sulfure et le sulfate de plomb, ou le sulfure et l'oxyde, de se décomposer mutuellement; or il paraît que le sulfure de cuivre se comporte de la même manière par rapport au sulfate et à l'oxyde du même métal. Il faudrait donc opérer de cette manière pour ne pas avoir du cuivre renfermant du fer.

Il reste maintenant à traiter les matières antimoniales insolubles dans l'acide sulfurique et qui contiennent encore de l'argent; M. Berthier propose d'agir par la voie sèche de la manière suivante: on les mêlerait avec une fois et demie leur poids de litharge impure, et l'on fonderait au fourneau à manche, avec des scories vitreuses. L'oxyde de fer et les substances pierreuses se dissoudraient

avec les scories, et l'on obtiendrait un alliage de plomb et d'antimoine qui contiendrait tout l'argent, que l'on retirerait en scorifiant l'antimoine et une partie du plomb et coupellant.

En résumé, le procédé conseillé par M. Berthier pour le traitement du cuivre gris exige pour 100 kilogrammes de minerai 87 kilogrammes d'acide sulfurique tel qu'il sort des chambres et 30 kilogrammes de litharge. Le cuivre serait retiré pur ainsi que l'argent qui ne renfermerait que des traces de cuivre. La petite quantité d'antimoine serait recueillie combinée avec du plomb dans les derniers produits du travail. L'arsenic serait condensé dans des chambres convenablement disposées ; il n'y aurait donc que du soufre de perdu. Pour en perdre le moins possible, il propose de griller le minerai à une chaleur modérée, afin de ne pas décomposer le sulfate de cuivre qui se forme au commencement de l'opération. Le procédé de traitement que nous venons d'exposer est très-rationnel, et repose entièrement sur les principes chimiques ; mais on peut le scinder en deux : la première partie comprenant le grillage et la sulfatation ; la seconde, la décomposition électro-chimique, soit en suivant la même marche que celle qui a été précédemment exposée, soit en disposant les appareils comme nous le dirons plus loin pour obtenir immédiatement des lames de cuivre, au lieu de cuivre dans un grand état de division.

Traitement du cuivre gris des montagnes des Corbières, près de Montpellier. 100 kilogrammes de minerai, ayant été pulvérisé et tamisé, ont été mis dans un four préalablement chauffé pendant quatre heures. On a grillé à un feu modéré avec 5 p. 100 de sel marin pendant deux heures moins un quart. La matière grillée a été mise dans un bassin de plomb contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique marquant 20°. L'eau avait été chauffée avant à la température de l'ébullition, que l'on a maintenue pendant cinq minutes. On a décanté et lavé, puis on a concentré la solution et les eaux de lavage jusqu'à ce que l'aréomètre marquât 35°, et l'on a laissé cristalliser. Le minerai a été mis ensuite en digestion avec l'eau salée. Après épuisement, une prise d'essai de 20 grammes a donné une teneur de 0g,0009 en argent. Après traitement électro-chimique, le résidu pesait 65 kilogrammes, et le précipité métallique 2k,25.

5 grammes du même précipité, traités par la voie humide, ont donné 10g,400 d'argent pour le tout. Il y a donc eu perte dans cet essai.

Produit des 100 kilogrammes :

1° 60k,24 de sulfate de cuivre;

2° 0k,180 d'argent;

3° 0k,062 d'argent dans les résidus.

La teneur moyenne en argent de ce minerai était donc de 0,00242.

On a grillé 100 grammes de résidu avec 10 p. 100 de pyrites, et autant de sel.

Après épuisement, le résidu pesait 99 grammes; 20 grammes fondus et coupellés ont indiqué une teneur de 0,006 ou 30 grammes par 100 kilogrammes; on n'a donc enlevé que peu d'argent dans le traitement des résidus, ce qui provient d'un défaut de mouture.

Observation à consulter dans la pratique. M. Berthier a fait quelques expériences dans le but de substituer à l'amalgamation pour le traitement des minerais d'argent, un procédé par la voie humide, sans avoir recours au mercure et à l'eau salée saturée. Il est hors de doute que l'on peut prendre comme dissolvant du chlorure d'argent, l'ammoniaque ou son carbonate; pour rendre facile l'emploi de ces deux composés, M. Berthier propose de se servir des eaux alcalines qui proviennent des fabriques de gaz d'éclairage, lesquelles eaux renferment du carbonate d'ammoniaque. On pourrait arroser le minerai chloruré, préalablement neutralisé par le carbonate de chaux avec l'eau ammoniacale, et continuer ensuite le traitement à la manière des terres salpêtrées. Rien ne serait plus facile ensuite que de retirer le chlorure d'argent de la solution. Il conseille aussi de former une liqueur ammoniacale avec des matières animales en décomposition, et produisant par conséquent du carbonate d'ammoniaque; en ajoutant un peu de chaux, on aurait une dissolution ammoniacale. Les dissolvants que propose M. Berthier, ne pouvant pas être préparés en grande quantité dans des districts étendus de mines, ne peuvent avoir qu'un usage restreint.

On a vu précédemment que l'on pouvait employer l'acide hydrochlorique pour opérer la chloruration; on pourrait aussi se servir d'acide sulfurique; mais alors il faudrait y joindre du sel marin pour dégager du chlore.

S'il se trouve du cuivre dans le minerai d'argent que l'on chlorure, le cuivre éprouve, de la part du magistral, le même mode d'action que l'argent, c'est-à-dire qu'il se transforme en protochlorure, tandis que le perchlorure de fer se change aussi en protochlorure.

Purification de l'eau salée saturée, et diverses réactions propres

à cette dissolution. L'eau salée au maximum de saturation dissout d'autant plus de chlorure d'argent qu'elle renferme moins de sels métalliques; il s'ensuit que, lorsqu'elle a servi déjà depuis quelque temps au traitement électro-chimique, elle contient des sels de zinc, de plomb, de fer et du sulfate de soude, qu'il faut lui enlever pour lui rendre sa propriété dissolvante.

Quand l'eau salée est acide ou alcaline, sa propriété dissolvante est également très-diminuée. Pour la purifier, on emploie des bases alcalines et même des sulfures alcalins. Le carbonate de soude décompose une partie du chlorure d'argent en dissolution dans l'eau salée.

La chaux décompose les sels de fer, de cuivre et de plomb, et aussi une portion du chlorure d'argent. On ne peut donc employer ces deux substances que lorsque l'eau salée ne renferme plus de chlorure d'argent.

Pour s'assurer si l'eau salée ne renferme plus de chlorure d'argent, il suffit de verser sur une plaque de cuivre bien décapée, quelques gouttes de la dissolution, l'argent se dépose sur le cuivre d'autant plus vite que le liquide en renferme davantage. Lorsqu'elle n'en contient que peu, la tache blanche n'est sensible qu'au bout de deux minutes. En touchant le cuivre et le liquide avec une lame de zinc, on accélère la précipitation. Il ne faut pas, bien entendu, que la dissolution renferme d'autres métaux réductibles. On peut rendre sensibles ainsi des millionièmes d'argent.

Les sulfures alcalins peuvent être employés avantageusement pour décomposer les sels métalliques qui se trouvent dans les eaux salées à la suite d'un traitement électro-chimique.

Le sulfure de sodium, étant plus facile à se procurer et étant d'un prix moins élevé que le sulfure de potassium, est celui dont il faut faire usage; on le prépare avec le charbon et le sulfate de soude, que l'on recueille en quantité assez considérable dans les cuves électro-chimiques.

Le protochlorure de fer, surtout quand il est à l'état naissant, en présence du sel marin et du chlorure d'argent, se change en perchlorure qui reste dissous et en chlorure basique, qui tend à former une combinaison double avec le chlorure d'argent, qui, étant insoluble dans le sel marin, ne peut être décomposé que par l'eau, ou mieux encore par l'eau aiguisée avec l'acide sulfurique. On a donc un grand intérêt à se défaire du protochlorure de fer, avant de reporter la solution de sel marin qu'il renferme sur le minerai

d'argent chloruré. C'est un des motifs pour lesquels on doit préférer le zinc au fer dans le traitement électro-chimique.

Les lames de fer qui ont servi à décomposer le chlorure d'argent sont enlevées, on précipite le fer avec une solution de carbonate, de soude, de sulfure de sodium, ou un lait de chaux dans le sel marin. L'oxyde de fer, en se précipitant, entraîne avec lui les composés qui se précipitaient lentement, et la liqueur s'éclaircit immédiatement quand il ne reste plus que quelques traces de fer. La rapidité avec laquelle s'effectue cette précipitation est un indice qu'on a assez ajouté de lessive alcaline : cet indice est un signe caractéristique qui ne manque jamais.

Il vaut mieux laisser un peu de chlorure de fer que d'ajouter un excès d'alcali qui décomposerait à la fin les petites quantités de chlorure d'argent qui se trouveraient dans la dissolution. La propriété que nous indiquons pour reconnaître si le fer est précipité n'empêche pas qu'on ne goûte la solution avec le doigt pour s'assurer si elle a encore le goût astringent propre aux sels de fer.

En employant la chaux comme corps précipitant, il se forme du chlorure de calcium, lequel est décomposé par le sulfate de soude qui se trouve dans l'eau salée, quand on traite des minerais chlorurés par la voie sèche. On obtient, d'une part, du chlorure de sodium, et, de l'autre, du sulfate de chaux qui se précipite, de cette manière on régénère du sel ordinaire. Les solutions de potasse, de soude et de chaux doivent être faites dans des solutions saturées de sel marin, afin d'éviter d'étendre les solutions.

M. Duport, en cherchant à purifier avec un excès de carbonate de soude des eaux salées qui lui avaient servi à traiter des minerais, a obtenu, à raison de l'impureté première de ces eaux, un précipité floconneux abondant de magnésie. Puis, ayant employé cette dissolution filtrée pour traiter un minerai d'argent assez plombeux, le précipité électro-chimique obtenu consistait en argent presque privé de plomb, ce dernier métal ayant sans doute été précipité au moment du contact avec la dissolution purifiée de sel marin, par l'excès de carbonate de soude qu'elle contenait.

Cette observation est importante en ce qu'elle permet de réduire la consommation du zinc presque à la quantité correspondante à la précipitation de l'argent. Cette précipitation du plomb n'influe que peu sur le rendement en argent; en effet, M. Duport ayant grillé 200 grammes d'un minerai contenant du sulfure de plomb, le produit du grillage a été partagé en deux parties égales.

Le lot n° 1 a été traité avec le sel marin, sans aucune préparation; le n° 2, avec une dissolution privée de chaux et de magnésie par un excès de tequezquite (carbonate de soude).

Les résidus du n° 1 contenaient, d'après essai..(en argent).	0,0073
Id. n° 2........................... id.....	0,0083
Le précipité n° 1, fondu avec du flux noir, a donné un culot de............	1,195
Celui du n° 2, un culot contenant beaucoup de cuivre de..	0,525
La coupellation du culot n° 1 a produit en argent........	0,290
Id. n° 2 id...............	0,270

Il résulte donc une différence, dans les produits et les résidus, d'environ 7 p. 100 d'argent de moins pour la partie obtenue avec moins de plomb. Ne peut-on pas supposer, pour expliquer cette différence, que le minerai grillé pouvait contenir une partie de son argent à l'état de sulfate, qui aura été décomposée par le carbonate de soude, et ne se sera pas dissoute?

La dissolution de sel marin filtrée après la séparation de la magnésie ne donnait plus à l'aréomètre que 23°95, au lieu de 25°. L'évaporation d'un litre de cette liqueur a donné 280 grammes de sel sec.

La présence de la magnésie dans ce sel marin, venu probablement d'Acapulco, est un grand inconvénient, soit qu'on veuille, comme dans l'expérience ci-dessus séparer le plomb d'abord, soit qu'on se borne à purifier les eaux salées après quelques opérations, car ces précipités terreux sont d'un volume si énorme que leur séparation par décantation est fort embarrassante, même après un repos prolongé. Il est à croire que les sels de l'intérieur, comme celui du Penal-Blanco, ne contiennent pas de sels solubles de magnésie.

Voici le résumé de quelques essais faits avec divers réactifs sur des dissolutions concentrées de sel marin contenant du chlorure ou du sulfate de plomb et du chlorure d'argent.

Le chlorure de plomb est très-soluble dans l'eau salée au maximum de saturation; la dissolution ne précipite pas l'eau; l'acide sulfurique n'y produit aucun précipité, mais elle précipite abondamment en y versant une solution de chromate de potasse, de sulfhydrate d'ammoniaque ou de carbonate de soude.

Une dissolution de sulfate de plomb dans l'eau salée précipite au contraire par l'eau pendant quelque temps, et cesse ensuite de

précipiter, tout en le faisant avec les autres réactifs; de là il faut conclure que le sulfate de plomb en contact avec le chlorure de sodium se change peu à peu en chlorure de plomb et en sulfate de soude.

La dissolution de chlorure d'argent dans l'eau salée éprouve les effets suivants de la part des réactifs :

Par l'hydrosulfate d'ammoniaque, elle donne un précipité brun par transparence, vert-olive par réflexion;

Par l'iodure de potassium, un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'ammoniaque;

Par l'hydrocyanate de potasse, le chromate de potasse, l'ammoniaque, le tequezquite, il n'y a pas de précipité.

Si le sel marin employé contient des sels de magnésie, le carbonate d'ammoniaque produit un précipité, qui, au bout de quelques heures, devient violet à la lumière, comme s'il avait entraîné avec lui le chlorure d'argent.

L'eau trouble la liqueur, qui prend une couleur opaline; placée au soleil, elle devient promptement violacée, et peu après elle prend une couleur cannelle claire qui ne varie plus.

Le chlorure d'argent, qui devient d'un beau violet quand il reçoit la lumière sous l'eau pure, reste blanc plus longtemps sous la dissolution de sel marin, et prend ensuite une couleur gris sale qui ne ressemble pas à l'autre nuance.

Affinage des précipités électro-chimiques. Les précipités électrochimiques ne sont pas à beaucoup près formés d'argent pur, par la raison toute simple que l'argent, dans ses minerais, est ordinairement accompagné de composés de cuivre et de plomb, qui éprouvent dans la chloruration des transformations de nature à rendre solubles dans l'eau salée les nouveaux composés formés. Ces précipités doivent donc être considérés, en général, comme des mélanges d'argent, de cuivre et de plomb, dans des proportions variables, suivant la composition des minerais. On peut arriver à réduire considérablement la présence de ces divers métaux, en suivant le mode de traitement que nous avons exposé; par exemple, quand on traite de la galène argentifère, on peut, en fractionnant l'opération, obtenir un plomb d'œuvre très-riche en argent.

Ces précipités se trouvant dans un grand état de division, les métaux qui le composent, à l'exception de l'argent toutefois, s'oxydent rapidement; et s'ils n'ont pas été parfaitement lavés, c'est-à-dire débarrassés complétement du sel qu'ils contiennent, l'argent

ne tarde pas à se chlorurer, ce qui occasionne une perte à la fonte. On en aura la preuve en jetant les yeux sur l'analyse qui a été faite par M. Berthier, d'un précipité obtenu dans le traitement électro-chimique de Guanaxuato, en faisant usage d'un couple zinc et cuivre, page 428.

Le cuivre et le plomb se trouvent en totalité dans ce composé, partie à l'état d'oxychlorure, partie à l'état de carbonate; il n'y en a pas à l'état métallique.

En faisant fondre ce mélange dans une coupelle, on perd près de 0,1 de l'argent qu'il contient, à cause de la volatilisation du chlorure. Si on le fond avec de la litharge et du charbon, et que l'on passe ensuite à la coupelle le plomb obtenu, on retire tout l'argent allié au cuivre. Cette méthode aurait un grand inconvénient dans le traitement en grand; car il faudrait employer une proportion considérable de plomb pour enlever le cuivre.

M. Berthier conseille, pour obtenir les trois métaux, l'argent, le cuivre et le plomb à l'état de pureté et économiquement, de traiter la matière par de l'acide acétique, de précipiter le cuivre par du plomb, d'évaporer pour recueillir l'acétate de plomb que l'on verserait dans le commerce; et enfin de fondre le résidu argentifère avec une petite quantité de carbonate de soude : on aurait ainsi de l'argent extrêmement pur.

Les produits métalliques obtenus avec le couple plomb et cuivre ne renferment que du plomb et de l'argent; le mélange est un riche plomb d'œuvre renfermant de 0,20 à 0,25 d'argent, que l'on passe sur un bain de coupelle, en se mettant en garde, toutefois, contre la volatilisation du chlorure d'argent qui se forme pendant l'exposition du produit à l'air, quand il n'a pas été suffisamment lavé. Ce produit renferme aussi parfois du sous-chlorure qui se dépose pendant la décomposition électro-chimique, sur la fin de l'opération, quand l'action est considérablement ralentie.

M. Davelouis, qui s'est occupé du traitement électro-chimique au Chili, a proposé de traiter le produit métallique avec une dissolution de bichlorure de fer marquant 20° à l'aréomètre, pour dissoudre le cuivre et le plomb; mais l'argent ainsi obtenu est bien loin d'être pur, car il ne renferme que 0,14 de fin, à en juger toutefois par l'échantillon envoyé en France.

Quant au plomb provenant du traitement de la galène, il est pyrophorique, à raison de l'état de division de ses parties; aussi faut-il bien se garder de le dessécher complétement, car il serait changé

totalement en oxyde, avec élévation de température. Pour le fondre, il faut le mettre en pains de 10 à 20 kilogrammes, etc., quand il est encore humide, soit en le pressant à la main, soit, ce qui vaut mieux, avec une presse hydraulique; après quoi on le fond dans un creuset ou dans un fourneau à manche, en les entourant de charbon.

Traitement des minerais de cuivre proprement dits. Le but du traitement électro-chimique étant d'obtenir immédiatement à l'état métallique les métaux contenus dans les minerais, soit à l'état de mélange, soit en les séparant successivement les uns des autres, après leur avoir fait subir un traitement par la voie sèche ou par la voie humide, on conçoit très-bien qu'on puisse l'appliquer aux minerais de cuivre proprement dits, tels que les pyrites cuivreuses, puisque rien n'est plus facile dans ce cas-là que de transformer le sulfure de cuivre en sulfate, avec ou sans le concours de l'acide sulfurique. Le sulfate obtenu, si l'on ne veut pas le décomposer par de vieilles ferrailles, afin de ne pas avoir du cuivre ferrifère ou impur, il faut en faire une dissolution concentrée, et mettre cette dissolution dans les appareils électro-chimiques. Ces appareils peuvent être disposés de manière à donner du cuivre pulvérulent ou du cuivre en lames. Les appareils décrits pour le traitement des minerais d'argent pouvant être employés pour avoir le cuivre pulvérulent, nous ne nous y arrêterons pas; il nous reste à décrire celui que l'on a proposé pour obtenir directement des lames de cuivre. Pour atteindre ce but, il faut disposer l'appareil pour que la solution soit constamment au maximum de saturation. MM. Gauthier de Claubry et Dechaud ont proposé de remplir cette condition, au moyen de dispositions très-simples que nous allons décrire.

Lorsque l'on superpose dans un vase deux dissolutions, l'une saturée de sulfate de cuivre plus dense, l'autre de sulfate de fer moins dense, si dans la première on place une lame de cuivre, dans l'autre une lame de fonte communiquant avec la première au moyen d'un conducteur métallique, on a un couple voltaïque dont l'action est suffisante pour décomposer le sulfate de cuivre; l'oxygène et l'acide du sulfate se portent sur la fonte d'où résulte du sulfate de fer, tandis que le cuivre se dépose sur la lame de cuivre, formant le pôle négatif. Le cuivre déposé dans les premiers instants est à l'état de pureté chimique; mais, le fer devenant de plus en plus abondant, le cuivre, en se précipitant, entraîne avec lui du fer: il devient peu à peu cassant, puis pulvérulent, à mesure que la

dissolution s'appauvrit davantage. Mais, tandis que cette solution devient moins dense, celle du sulfate, au contraire, augmente en densité; il en résulte : 1° une dissolution de cuivre normale occupant la partie inférieure du vase; 2° une dissolution du même sel un peu moins dense surnageant la première; 3° une dissolution de sulfate de fer très-dense; 4° une autre normale. Pour rester toujours dans les conditions primitives, et obtenir le cuivre en feuilles, il fallait enlever la solution de sulfate de cuivre moins dense et celle de sulfate de fer plus dense; c'est en cela que consiste le principal perfectionnement apporté au traitement électro-chimique des minerais de cuivre.

L'appareil qui remplit ces conditions se compose des parties que nous allons indiquer : d'une caisse en bois doublée en plomb, recouverte ensuite de cire ou de toute autre substance analogue et destinée à recevoir la dissolution de sulfate de fer. Cette caisse est pourvue de deux ouvertures : l'une supérieure pour l'introduction de la liqueur normale; l'autre inférieure, servant à expulser la liqueur dense au moyen de siphons. Dans son intérieur, et à distance convenable, plongent des cases en cuivre ou tôle plombée, dont les extrémités et la partie inférieure sont en métal, tandis que les parois latérales sont à jour et garnies de feuilles de carton fixées solidement. Une ouverture inférieure amène également, au moyen de siphons, la dissolution concentrée de cuivre, et une autre placée presque à la partie supérieure, permet l'écoulement de la dissolution faible.

Dans une de ces cases, on place le métal négatif destiné à recevoir le dépôt de cuivre, et entre chacune d'elles, ainsi qu'à l'extérieur des deux cases extrêmes, se trouvent à demeure des plaques en fonte destinées à produire l'action voltaïque.

Des conducteurs métalliques servent à établir la communication entre toutes les parties du couple; et on règle l'appareil de manière qu'il arrive à chaque instant autant de dissolution forte de sulfate de cuivre et de dissolution faible de fer, qu'il sort de liqueur faible de cuivre et de liqueur forte de fer; l'action se continue sans aucune main-d'œuvre.

D'un autre côté, pour faciliter le passage du courant entre les deux dissolutions en contact et séparées par des diaphragmes en carton, ceux-ci sont percés de petites ouvertures au-dessus du niveau supérieur de la plaque négative; au moyen de cette disposition, la dissolution de sulfate de fer normale occupant la partie

supérieure de la case vient s'étendre sur celle de cuivre, de sorte que l'appareil est ramené à ses conditions premières.

Une fois l'appareil monté, on n'a besoin que d'enlever les feuilles de cuivre quand elles ont une épaisseur convenable, et de remplacer les plaques de fonte quand elles ont été dissoutes.

Le mouvement des liquides s'opère au moyen de siphons en rapport avec des bassins à niveau constant : peu importe la qualité de la fonte employée ; celle de la plus mauvaise qualité réussit également bien. Les feuilles de cuivre peuvent être livrées de suite au commerce ; passées au laminoir, elles acquièrent la densité de celles de cuivre obtenues au laminage.

Tout le cuivre précipité n'est pas obtenu en feuilles ; il n'y a guère que les trois cinquièmes et même la moitié ; le reste est à l'état de poudre ou de fragments que l'on soumet à la fonte.

Ce procédé peut présenter des avantages sur les anciennes méthodes de traitement.

D'un autre côté, la dissolution de cuivre en partie épuisée se charge de plus en plus de fer, de sorte qu'en la repassant de nouveau sur les minerais pour la saturer de sulfate, et la faisant rentrer dans l'appareil, il arrive un instant où la quantité de fer qu'elle renferme est telle, que le cuivre précipité contient une certaine proportion de ce métal qui en altère la qualité. Pour parer à cet inconvénient, on se trouvera dans la nécessité de ne plus repasser les dissolutions trop ferrifères sur ce minerai et de précipiter le cuivre qu'elles renferment avec du fer.

Conclusion.

Des faits exposés dans ce livre il résulte évidemment que les minerais d'argent peuvent être traités sans difficulté par le procédé électro-chimique, toutes les fois que le sel marin est à bas prix, et qu'il y a suffisamment de bois dans la localité pour opérer un grillage, quand la chloruration ne peut pas être faite par voie humide ; que ce procédé s'applique particulièrement aux minerais très-complexes, c'est-à-dire qui sont sulfurés ; et que, bien qu'il soit moins simple que l'amalgamation mexicaine ou freybérienne, néanmoins il est des cas où il sera préféré à ce dernier mode, qui ne saurait servir au traitement des galènes argentifères et des pyrites cuivreuses argentifères. Il est très-probable que la méthode électro-chimique à l'aide de laquelle on peut traiter les minerais d'argent, de cuivre et de plomb, passera dans la pratique, lorsque l'on se

sera familiarisé avec les principes sur lesquels elle repose. Elle sera adoptée particulièrement dans les contrées où l'on ne peut se procurer que difficilement du mercure, et où le combustible n'est pas en quantité suffisante pour traiter le minerai par la fonte et où le sel ordinaire est abondant.

Nous terminerons enfin en rappelant cette phrase du discours préliminaire placé en tête de l'ouvrage de M. Duport Sainte-Claire (de la production des métaux précieux au Mexique;) : « Quelles se- « raient donc les conséquences du manque presque complet de mer- « cure, si, par un de ces événements, peu probables sans doute, « mais possibles, la mine d'Almaden cessait de fournir du cinabre, « soit par des éboulements, soit par une trop grande abondance « des eaux, soit enfin parce que les minerais suffisamment riches en « mercure auraient été extraits? La production du vif-argent, limitée « alors à celle des mines de la Carniole, serait insuffisante pour les « besoins; il s'ensuivrait une hausse de prix telle, qu'elle équivau- « drait en quelque sorte à une disette absolue. Que deviendrait alors « l'extraction de l'argent au Mexique? Il y a quelques années, « cette question eût été fort embarrassante à résoudre; car on ne « connaissait aucun autre moyen d'extraire l'argent de ces mine- « rais que la fonte et l'amalgamation (il n'en serait plus ainsi au- « jourd'hui). J'ai pu me convaincre de la possibilité de son appli- « cation (procédé électro-chimique) industrielle sur les minerais « du Mexique, autant par des expériences faites sur 4,000 kilo- « grammes de minerai des principaux districts que j'avais fait venir « à Paris, que par celles que j'ai répétées moi-même sur les lieux. « L'application sur une grande échelle une fois constatée, la ques- « tion se réduisait à une comparaison de chiffres pour le coût des « anciens et des nouveaux systèmes. »

Nota. Nous avons dit, page 354, que l'on pouvait retirer l'argent et le plomb de leurs minerais respectifs en employant trois procédés par la voie humide. Nous en avons décrit deux : il restait à exposer le troisième, qui consiste à précipiter de leurs dissolutions ces deux métaux à l'état d'oxyde, à l'aide de la chaux ou du carbonate de soude; mais ce que nous avons dit de cette précipitation, pages 438 et 439, suffit pour faire connaître ce procédé et les difficultés qu'il présenterait dans la pratique.

APPENDICE.

Effets électriques produits au contact des solides et des liquides en mouvement.

Dans une série de recherches que nous avions entreprises il y a une quinzaine d'années, nous avions observé que si l'on termine les deux extrémités du fil d'un multiplicateur très-sensible par deux lames de platine plongeant dans de l'eau distillée et ne présentant aucune trace de polarisation, et que l'on vienne à retirer une lame de l'eau, puis à la plonger de nouveau immédiatement après, l'aiguille du galvanomètre se dévie et indique que cette lame déplacée prend l'électricité négative. Nous avions pensé que l'effet était dû à ce que, la lame retirée de l'eau et se trouvant dans l'air, une portion du gaz adhérait à sa surface et donnait lieu, après la seconde immersion, à un courant électrique provenant de l'action du gaz sur le liquide ou sur le platine. Ce fait ayant été étudié de nouveau par l'un de nous (E. Becquerel), en faisant usage de métaux et de liquides différents, on a pu en conclure que, dans certains cas, les phénomènes produits au contact des solides et des liquides en mouvement ne peuvent être expliqués d'une manière satisfaisante qu'en admettant une action électrique de frottement, et que, dans d'autres, ils proviennent en grande partie d'effets de polarisation et d'actions secondaires dont il va être question.

Action au contact d'un métal et d'un liquide, l'un des deux corps étant en mouvement. Pour régulariser le mouvement des lames métalliques dans les liquides, et étudier avec soin tous les effets produits, on a adopté la disposition suivante, en modifiant un peu un des appareils décrits tome I[er], page 190, et nommés *appareils dépolarisateurs*. Dans un vase cylindrique d'un diamètre de 15 centimètres, on a plongé verticalement deux lames ou deux fils du métal sur lequel on veut opérer, soit en platine, soit en or, en cuivre, en zinc, en fer, etc.; le vase est rempli de la dissolution qui sert à l'expérience.

Les deux lames peuvent être mises en relation avec des multiplicateurs de diverses sensibilités (*). Une des lames est attachée à un bras de levier horizontal, qui reçoit, à l'aide d'un électro-moteur, un mouvement de rotation uniforme plus ou moins rapide, et par ce moyen peut se mouvoir d'une manière régulière dans la masse liquide. Pour que la lame en mouvement communique toujours à une des extrémités du multiplicateur, une traverse en cuivre faisant ressort est fixée à un montant en cuivre et frotte sur un anneau métallique porté par l'axe et qui est soudé au bras de levier supportant la lame.

Lorsqu'on opère ainsi avec une lame fixe et une lame mobile, une portion du mouvement est transmise par cette dernière à la masse liquide elle-même, et cette masse entraînée vient réagir sur la première lame qui est tenue près des parois du vase. Pour éviter cet effet, on met dans le vase un tube de verre de même hauteur, et l'on y plonge la lame de platine fixe; ce tube étant ouvert par les deux bouts, le liquide se met, dans son intérieur, de niveau avec le liquide extérieur, et la communication reste établie entre les deux lames et le liquide, les bords du tube ne touchant pas exactement le fond du vase. Cette disposition empêche le liquide à l'intérieur du tube, en contact avec la lame fixe, d'être agité, et quand la lame mobile est en mouvement, il se produit seulement un déplacement relatif entre les particules liquides et celles de la lame en rotation; sans cette précaution, le liquide qui entoure la lame fixe étant agité pourrait produire un effet inverse qui annulerait celui que l'on doit obtenir. On peut également placer la lame fixe dans un vase poreux en porcelaine dégourdie contenant dans son intérieur le même liquide qu'à l'extérieur, et l'on évite encore que le liquide qui entoure la lame fixe soit agité.

Il est facile, d'après cette disposition, de soumettre à l'expérience différents métaux et divers liquides, car avec l'eau distillée, les effets obtenus sont plus faibles qu'avec des liquides meilleurs conducteurs. Mais en tous cas, il est nécessaire que les électrodes soient semblables, afin que l'on n'ait à observer aucun effet résultant de l'action chimique qui se produit toujours dans un couple formé de deux métaux différents et d'un liquide conducteur.

(*) On a fait usage de 4 galvanomètres : le 1er de 24,000 tours de fils ; le 2e de 3,000 ; le 3e de 300 ; et le 4e était un simple multiplicateur d'une vingtaine de tours, dont l'aiguille aimantée était simple.

On trouve, en opérant de cette manière, qu'il se manifeste toujours un courant électrique entre deux lames de même métal ou de même substance conductrice et un liquide, que le métal soit inoxydable, comme le platine ou l'or, ou bien qu'il soit oxydable, comme le zinc et le fer, mais à des degrés différents ou dans différents sens. Avec le platine l'effet est faible, et observable seulement avec un multiplicateur très-sensible, tandis qu'avec le fer et le zinc l'action est assez énergique. Quant au sens du courant, il dépend de la nature de la substance : ainsi une électrode en charbon, en platine, en or, en bismuth, prend l'électricité négative quand elle est en mouvement dans un liquide conducteur, l'électrode fixe prenant l'électricité positive ; tandis qu'une électrode mobile en zinc, en fer, en plomb, en antimoine, prend l'électricité positive, la lame fixe de même métal s'électrisant négativement. Dans ces deux groupes de substances, celles qui précèdent sont plus fortement électriques que celles qui suivent. Quant au cuivre, il semble placé à la limite des deux classes de substances, par ce motif qu'il ne donne que des effets assez faibles et très-variables.

Si, les lames étant fixes, on agite la dissolution de façon que les molécules liquides soient en mouvement autour de l'une d'elles, l'effet est le même que lorsque, le liquide étant fixe, la lame est mobile. On a obtenu, d'après cela, un courant électrique en faisant tomber une veine liquide dans un vase, et en disposant l'expérience de façon qu'une des lames de zinc seule soit entourée de molécules en mouvement. Ainsi les effets sont les mêmes quel que soit le corps qui soit mobile, le liquide ou électrode, pourvu qu'il y ait déplacement relatif entre les molécules en contact.

D'après ces résultats, on peut donc dire que deux lames de même métal et un liquide conducteur peuvent constituer un couple, pourvu que l'une des lames ou les molécules liquides qui la touchent soient en mouvement. Mais comment le dégagement d'électricité a-t-il lieu? L'effet électrique peut résulter ou de l'action de l'électrode en mouvement, ou de celle qui est fixe, ou bien d'effets qui ont lieu simultanément sur les deux lames. Si l'effet électrique résulte de l'action exercée par le déplacement des molécules solides et liquides en contact, il serait analogue au frottement ordinaire, s'effectuant dans les mêmes conditions que lors du frottement de deux lames métalliques ou bien de celui des gouttelettes d'eau contre les orifices des chaudières à vapeur ; seulement, les corps en présence étant conducteurs, les effets de courant sont seuls

appréciables. Les résultats obtenus dans le déplacement des électrodes de platine, d'or, de charbon, sembleraient pouvoir être expliqués de cette manière, car on ne voit aucune action chimique pouvant s'opérer sur les substances, et l'air qui existe dans le liquide ne peut constituer un couple à gaz, se trouvant en égale proportion autour des lames. Mais les effets que l'on observe avec les autres métaux viennent montrer que, si cette action a lieu, elle est dominée par une autre dont il est facile de montrer l'influence à l'aide des expériences suivantes :

On a opéré avec deux électrodes en zinc; mais on a substitué à la lame mobile dans l'appareil un fil de zinc de $1^{mm},5$ de diamètre, la lame fixe restant la même; le liquide employé a été l'eau distillée. En plongeant le fil dans l'eau sur une longueur qui a été successivement de 1 millimètre, de 1 centimètre ou de 3 centimètres, comme en faisant usage de la lame mobile, la déviation de l'aiguille du galvanomètre, pour la même vitesse de rotation, a varié dans des limites beaucoup moindres que celle des surfaces.

En faisant usage d'eau salée saturée, la lame fixe étant une lame de 4 centimètres carrés, on a eu :

Électrode mobile en zinc.	Déviation de l'aiguille du galvanomètre
Lame de 4 centimètres carrés............	69°
Fil de $1^{mm},5$ de diamètre.... surface plongée.. $0^{c.c.},90$	61
Fil de $0^{mm},25$ de diamètre.... surface plongée.. $0^{c.c.},15$	50

Ainsi la surface mobile ayant varié de 1 à 30, la déviation a diminué de $\frac{1}{6}$ seulement.

On peut citer encore le résultat suivant :

Les électrodes en zinc, ayant été plongées pendant plusieurs heures dans la dissolution, ont été recouvertes d'oxyde, et, la lame mobile ayant été mise en mouvement, les effets électriques ont été moins énergiques, et même il s'est produit successivement des déviations dans les deux sens. On a alors retiré la lame fixe, on l'a décapée avec soin, puis on l'a plongée dans le liquide; la lame mobile, qui n'avait pas subi de modifications ni de déplacements, a été de nouveau mise en mouvement, et le galvanomètre, par sa déviation, a indiqué un dégagement d'électricité dans le même sens que la veille et aussi énergique.

Cette expérience, rapprochée des faits qui seront indiqués plus loin,

et jointe à ce résultat que la largeur de la lame en mouvement a peu d'influence sur le phénomène, montre que l'effet électrique que l'on étudie n'a pas pour seule cause le frottement du liquide contre la lame mobile ; il provient des effets qui ont lieu simultanément sur les deux lames, mais qui sont rendus sensibles par le déplacement de l'une d'elles.

Il faut examiner maintenant si l'on peut aller plus loin dans cette analyse, et reconnaître les différents effets qui se manifestent. Sur la lame fixe il ne peut se produire qu'une seule action, l'action chimique provenant de ce que le métal se trouve en présence du liquide. Sur la lame mobile, mais quand elle est en repos, l'action chimique est la même; quand elle est mise en mouvement, il faut donc qu'elle se comporte comme moins attaquée, et qu'elle permette au courant produit par l'action chimique exercée sur l'autre lame de se manifester. Pour quel motif en est-il ainsi ? C'est ce que les expériences n'ont pas décidé jusqu'à présent; car l'élévation de température, qui n'est pas appréciable, ne saurait rendre compte des effets. Pour quel motif également, en faisant usage de platine, de charbon, trouve-t-on un résultat inverse, quoique plus faible ? On ne peut plus invoquer, dans ce cas, l'action chimique ; mais on doit faire observer cependant que l'air extérieur peut intervenir, car la polarisation des lames augmente les effets obtenus ; en outre, quand on opère sur le platine, si le mouvement continu dans l'eau a lieu pendant plusieurs heures, à la fin on n'obtient qu'un courant électrique capable de faire dévier de 3 ou 4° l'aiguille du galvanomètre; mais, en retirant la lame et la plongeant de nouveau, il donne une déviation de 20 à 30° dans les premiers instants.

Il résulte de ce qui précède que l'on peut exprimer le fait d'un couple constitué par deux lames métalliques semblables plongées dans un liquide, l'une étant en repos, l'autre en mouvement, de la manière suivante : lorsqu'il s'agit d'un métal oxydable, celle qui est en mouvement se comporte comme si elle était moins attaquée par le liquide que la lame fixe; quand on opère avec le platine, le charbon ou un métal peu oxydable, la lame en mouvement se comporte comme si elle était plus attaquée par le liquide que l'autre. Ces effets inverses montrent que le phénomène est complexe.

Action des corps en poudre mélangés à la masse liquide dans laquelle les lames métalliques sont en mouvement. On a cherché quelle était l'action exercée par des substances en poudre mélangées aux liquides, de façon à constituer une bouillie épaisse offrant

une certaine résistance au mouvement des tiges ou des lames métalliques. On a trouvé alors que le sable, la plombagine, la fleur de soufre ne donnent que des effets très-faibles; le peroxyde de manganèse donne de meilleurs résultats, mais le charbon en poudre, préalablement calciné, augmente de beaucoup les effets électriques que l'on observe. On peut opérer, soit avec le charbon de sucre, qui est très-pur, soit avec le charbon de bois ou avec celui de coke; les effets sont analogues : les expériences ont été faites habituellement avec le charbon de coke, qui est meilleur conducteur.

On a opéré à l'aide de deux lames de zinc, en plaçant dans le bassin de l'appareil de la poussière de charbon de coke humectée d'une dissolution de sulfate de soude, de façon à lui donner la consistance d'une bouillie épaisse; on a eu alors un courant électrique énergique au moment où la tige en zinc a été mise en mouvement au milieu de la masse. L'aiguille du galvanomètre s'est maintenue à 90°, et il a fallu employer le multiplicateur le moins sensible, qui cependant a manifesté encore une déviation de 60°. Le zinc a pris l'électricité positive, et la pâte de charbon, l'électricité négative.

On voit que, dans cette circonstance, les propriétés opposées du charbon et du zinc sont nettement mises en évidence, et manifestent une action plus énergique que d'après tout autre mode d'action. Cette poussière de charbon de coke use assez rapidement les tiges en zinc; cependant l'usure du zinc n'est pas la cause du développement de l'électricité, puisque du sable, qui produit la même action mécanique, ne donne lieu à aucun effet bien appréciable : ainsi le déplacement doit s'exercer entre le charbon et le zinc, et l'effet dépend de la nature des substances employées. Du reste, nous donnerons plus loin la mesure des effets produits par différents corps en poudre, et l'on pourra se rendre compte de cette action.

Quand on opère comme on vient de le voir, on peut répéter les mêmes expériences que celles obtenues dans le mouvement des tiges et des lames de zinc dans les dissolutions conductrices. Au moment où le déplacement de la tige de zinc commence dans la pâte de charbon, le courant électrique est assez énergique, puis il diminue et conserve son intensité pendant tout le temps que dure le mouvement. Si l'on fait tourner plus ou moins vite la tige, l'effet augmente bien avec la vitesse de rotation, mais jusqu'à une certaine limite qui est assez promptement atteinte et au delà de laquelle l'intensité électrique croît à peine. En outre, si l'on emploie une lame de zinc au lieu d'une tige ou d'un fil assez résistant pour

se maintenir droit, les effets sont à peu près les mêmes. Ces observations conduisent à la même conclusion que celle que l'on avait déduite des recherches précédentes, savoir, que l'étendue de la tige mobile a peu d'influence, et que l'action qui est plus énergique dans les premiers moments semble montrer que les effets produits sur la lame fixe doivent intervenir dans la manifestation du phénomène.

Quand on veut opérer avec le charbon recuit et humecté par l'eau acidulée, il faut avoir soin de le laver préalablement à l'eau acidulée, afin d'enlever les sulfures formés lors de la calcination de la matière; alors on peut agir en toute sécurité.

Cette propriété de la poudre de charbon, d'augmenter les effets obtenus lors du déplacement des métaux au milieu des liquides, permet de manifester l'effet produit dans le frottement de la masse pâteuse contre les différents métaux, et entre autres contre le platine dans des conditions où il n'y a aucune action chimique: il suffit de substituer aux tiges de zinc des tiges en platine, et d'attendre que l'aiguille du galvanomètre soit au zéro. Quand on est certain que le platine est dépolarisé, en mettant la tige mobile en mouvement on voit l'aiguille du galvanomètre de 3,000 tours se dévier de 20 à 25°, et indiquer que la lame qui tourne prend l'électricité positive, le charbon s'électrisant négativement; quand le mouvement cesse, l'aiguille revient au zéro.

Le courant obtenu lors du mouvement d'une lame ou d'une tige en zinc dans la pâte de charbon peut produire des actions chimiques. Ainsi, en terminant les deux conducteurs en relation avec les deux tiges en zinc, l'une fixe, l'autre mobile, par deux fils de platine plongeant dans une dissolution d'iodure de potassium contenant un peu d'amidon, on voit aussitôt le fil de platine touchant à la tige mobile, et qui est le pôle positif, indiquer une coloration bleue accusant la présence de l'iode transporté électro-chimiquement.

On peut du reste faire cette même expérience d'une manière très-simple, et mettre ainsi en évidence, par la décomposition de l'iodure de potassium, la production d'un courant électrique lors du mouvement d'une lame ou d'une tige de zinc au milieu du charbon. On place dans un vase de la poussière de charbon de coke préalablement chauffée et humectée d'une solution de sulfate de soude, mais de façon qu'il n'y ait aucun excès de liquide et que la masse soit à l'état de pâte; on plonge dans cette masse, par une de leurs extrémités, deux tiges en zinc tenues à la main et en rela-

tion chacune avec un fil de platine plongeant dans une dissolution d'iodure de potassium et d'amidon. Tant que les deux tiges restent fixes, il ne se produit aucune action; mais, si l'on agite l'une d'elles dans la masse pâteuse, aussitôt le fil de platine qui y touche s'entoure, dans la dissolution d'iodure, d'une auréole bleue indiquant la présence de l'iode, et par conséquent la production d'un courant électrique accusé par la décomposition électro-chimique. Si l'on agite l'autre tige, un effet semblable a lieu de l'autre côté. L'expérience réussit bien si l'on place la dissolution d'iodure dans une capsule en platine en relation avec le fil de platine touchant à la tige en zinc qui doit rester fixe : le fil positif présente alors plus rapidement la réaction de l'iode au moment de l'agitation du zinc.

On a cherché alors à disposer plusieurs appareils bout à bout pour en former une pile et pour pouvoir agir avec de l'électricité à plus forte tension, et opérer des décompositions chimiques. On a pu y parvenir en formant l'électrode mobile de chaque couple d'un disque en zinc de 10 centimètres de diamètre, pouvant être mis en mouvement à l'aide d'un axe; sa partie inférieure plonge dans une auge dans laquelle on met la pâte de charbon et d'une dissolution aqueuse de sulfate de soude, et l'on s'arrange pour que ce disque ne pénètre pas à plus de 1 centimètre de profondeur dans la masse pâteuse; ce disque, du reste, communique à un conducteur métallique fixe qui s'appuie sur une bague en cuivre soudée au zinc. L'électrode fixe du couple est une lame en zinc plongeant dans une dissolution de sulfate de soude contenue dans un vase poreux en porcelaine dégourdie, lequel a sa partie inférieure engagée dans la masse pâteuse de charbon.

Si l'on suppose plusieurs couples semblables placés à côté les uns des autres, on pourra former une pile dont toutes les électrodes mobiles pourront être mises en mouvement avec le même axe. Avec une pile de 10 éléments, lorsqu'elle est chargée depuis quelque temps, on trouve que la déviation primitive de l'aiguille d'un multiplicateur est nulle. Si on met alors les disques en mouvement, il se produit un courant électrique dans le sens indiqué précédemment, c'est-à-dire que les électrodes fixes prennent l'électricité négative. Le courant provenant de cette pile décompose l'iodure de potassium, le sulfate de cuivre; mais on n'a pu obtenir la décomposition de l'eau. Du reste, les effets diminuent lorsque la pile a fonctionné pendant quelque temps, et il faut nettoyer de nou-

veau toutes les surfaces pour avoir la même intensité électrique que primitivement.

Effets produits pendant le mouvement, au milieu de liquides ou de masses pâteuses, de deux électrodes formées de substances différentes. Jusqu'ici il n'a été question que des effets produits quand les électrodes formant un couple sont de même nature, et que, l'une étant fixe, l'autre est en mouvement au milieu du liquide conducteur. Examinons ce qui a lieu quand on opère avec des métaux différents.

Il est nécessaire d'abord de reprendre l'appareil décrit page 447, et disposé de façon que l'une des lames, ou même toutes deux puissent être mises en mouvement au milieu du liquide. On commencera par indiquer les effets observés quand on place dans le vase de la poudre de charbon de cornue, humectée d'une dissolution saturée de sulfate de soude, et deux lames différentes, l'une mobile en cuivre ou en platine, l'autre fixe en zinc. Cette dernière est plongée dans le tube latéral ou dans un vase poreux, au milieu du charbon, de manière à ce que, dans le mouvement de la lame de cuivre, les parcelles de charbon en contact avec le zinc ne reçoivent aucun déplacement. Il se produit un courant initial dû à l'action électro-chimique du couple zinc-cuivre en présence du sulfate de soude; aussitôt que la lame de cuivre est mise en mouvement, le courant électrique augmente; quand la lame s'arrête, la déviation de l'aiguille du multiplicateur diminue. Dans ce cas, le cuivre se comporte comme s'il prenait au liquide l'électricité positive lors du mouvement. Mais si on enlève la lame de zinc fixe, qu'on lui substitue une lame de cuivre, l'aiguille du multiplicateur vient se fixer à zéro; en faisant alors tourner comme auparavant la lame de cuivre, on n'observe qu'un effet très-faible, surtout eu égard au galvanomètre peu sensible dont on doit faire usage dans cette expérience. En prenant de nouveau pour lame fixe une lame de zinc, on retrouve les mêmes effets, et, lors du mouvement de la lame de cuivre, le courant initial du couple augmente d'intensité.

Comme la lame de cuivre seule ne donne qu'un effet peu énergique en se mouvant au milieu de la masse pâteuse de charbon, alors que l'action mécanique est la même que lorsque le courant augmente d'intensité dans le cas d'une lame fixe en zinc, il faut donc que l'augmentation d'intensité du courant soit due à une autre cause qu'au frottement. Elle provient sans aucun doute de ce que la lame de cuivre faisant partie du couple zinc-cuivre est le pôle

négatif de ce couple, et se dépolarise continuellement par son mouvement au milieu de la masse pâteuse de charbon ; dans cette circonstance, il se manifeste ici par une action mécanique un effet semblable à celui que l'on observe dans les couples à courant constant, et qui provient de l'action chimique de l'acide azotique, du sulfate de cuivre et des substances oxydantes. Or, comme en se servant de deux électrodes en cuivre il n'y a pas de courant initial, il n'y a pas de polarisation, et dès lors on ne doit pas avoir d'effet électrique appréciable, si ce n'est à un galvanomètre très-sensible, mais alors on retombe dans les effets étudiés plus haut.

Cette expérience est très-remarquable, et elle peut être variée de différentes manières. On l'observe également en opérant simplement dans la dissolution du sulfate de soude, au lieu d'employer la poudre de charbon. Elle montre bien nettement que le mouvement dépolarise la lame négative, et par cette action secondaire augmente de beaucoup l'intensité du couple. On observe les mêmes effets avec des dissolutions de sulfate de potasse, de chlorure de sodium, etc., c'est-à-dire avec des liquides conducteurs; mais, si on fait usage d'eau acidulée par l'acide sulfurique, on n'obtient qu'une faible augmentation d'effet. Cela provient de ce qu'il se dégage du gaz hydrogène sur la lame négative quand elle est en repos, et qu'alors la dépolarisation s'effectue en partie d'elle-même par le dégagement gazeux; en outre, le mouvement ascensionnel des bulles de gaz produit un déplacement analogue à celui que la rotation pourrait donner.

Ces effets étant bien constatés, et l'augmentation d'intensité du courant étant due à la dépolarisation de la lame négative, on peut se demander si un effet analogue n'aurait pas lieu quand on emploie deux électrodes en zinc. Mais d'abord il n'y a pas de courant initial, et on ne voit pas comment les lames peuvent se polariser; s'il n'y a pas de polarisation, pourquoi, lorsque l'une d'elles est mise en mouvement, se produit-il un courant électrique ?

Si l'on ne peut donner une explication parfaitement satisfaisante de ce résultat qui se complique de divers effets, ainsi qu'on l'a prouvé, on doit cependant dire qu'une fois le courant établi, il doit se transporter sur les lames des substances provenant de la décomposition du liquide : sur la lame qui tourne il se transporte de l'hydrogène et de la soude, sur celle qui est fixe, de l'oxygène et de l'acide sulfurique donnant lieu à du sulfate de zinc; en effet, si l'on arrête le mouvement de la lame, l'aiguille du multiplicateur ne revient



jamais au zéro, mais se dévie en sens inverse pendant quelque tems, preuve de l'existence d'un courant secondaire.

Les résultats précédents nous conduisent à cette conclusion, que si l'on met en mouvement dans une masse liquide simultanément les deux électrodes d'un couple, la dépolarisation s'effectuant sur les lames, le courant électrique dû à l'action du couple doit augmenter d'intensité. Il n'est pas besoin d'agir au milieu de la masse pâteuse en charbon, un liquide conducteur produisant le phénomène quoiqu'à un degré moins marqué.

Pour le démontrer, on a placé les deux électrodes à l'extrémité des deux leviers horizontaux entraînés par le mouvement de la machine dans l'appareil décrit page 447, et en relation avec les deux extrémités du fil du galvanomètre. On a opéré d'abord avec une dissolution de sel marin et avec deux lames, l'une en zinc, l'autre en platine; le multiplicateur était formé par un petit nombre de tours de fils. Les deux lames étant en repos, la déviation a été de 14° après quelque temps, par suite de la polarisation qui s'est produite sur les lames. On les a mises en mouvement, et aussitôt la déviation a été portée à 30°, puis s'y est maintenue tant que la rotation des lames a duré. En cessant le mouvement, l'aiguille est revenue sur ses pas. Des couples charbon et zinc, cuivre et zinc, ont donné les mêmes effets. Ainsi, non-seulement la dépolarisation de l'électrode négative augmente l'intensité du couple, mais encore le mouvement de la lame de zinc change les couches liquides qui baignent sa surface et augmente encore l'intensité du courant.

Avec des lames de zinc amalgamé et de platine, et une dissolution de sulfate de soude à moitié saturée, on a eu :

Couple en repos, déviation de l'aiguille, 8°.

Couple en mouvement, déviation de l'aiguille, 20°.

On a alors ajouté de l'acide sulfurique à la dissolution, et on a eu :

Couple en repos, déviation, 24°.

Couple en mouvement, déviation, 25°.

Ainsi, on retrouve encore le même résultat que précédemment; quand le gaz hydrogène se dégage sur l'électrode négative du couple avec l'eau acidulée, il y a à peine augmentation dans l'intensité du courant. Nous verrons plus loin cependant que, dans la pâte de charbon humectée d'eau acidulée, on trouve que cette augmentation est assez graude.

On a voulu savoir si, en faisant usage d'un couple charbon et

platine, formé par conséquent de substances inoxydables, et qui à l'état de repos après dépolarisation maintient au zéro l'aiguille du galvanomètre très-sensible, il se produisait lors du mouvement un courant électrique : on a plongé deux tiges de ces substances dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique et placée dans le vase de l'appareil; au bout de vingt-quatre heures, l'aiguille du galvanomètre de 3,000 tours était sensiblement à zéro. En mettant alors les électrodes en mouvement, l'aiguille s'est déviée de 25°, puis est revenue se fixer vers 10° pendant que le mouvement a duré. Le charbon a pris l'électricité négative, et le platine l'électricité positive. En cessant le mouvement, l'aiguille est revenue au zéro. Le lendemain et les jours suivants, sans que l'on sortît les lames du liquide, les mêmes effets ont été observés.

Il y a là évidemment production d'électricité lors du mouvement et sans action chimique appréciable. On ne peut plus dans cette circonstance, de même qu'en opérant avec deux lames de platine, invoquer les effets de polarisation pour en rendre compte; ce dégagement est faible, il est vrai, mais, comme on l'observe toujours, on ne peut l'expliquer, ainsi que nous le pensons, qu'en admettant qu'il provient du frottement de l'eau contre le charbon.

On vient de voir précédemment que, dans un couple, une électrode négative qui est en mouvement par rapport au liquide donne lieu à une dépolarisation d'où provient une augmentation dans l'intensité du courant. Il était important de mesurer cette augmentation, et de la comparer à celle que l'on obtient en faisant usage de sulfate de cuivre ou d'acide azotique dans les couples à courants constants.

On a employé pour cette comparaison un appareil composé d'un couple que l'on place sur un support, au milieu d'un bâti en bois solidement construit. Le vase extérieur en verre avait 12 centimètres de hauteur et 10 centimètres de diamètre; il renfermait un vase poreux en porcelaine dégourdie, haut de 12 centimètres, et ayant 5 centimètres de diamètre. L'électrode qui enveloppait le vase poreux était un cylindre en zinc amalgamé. L'électrode intérieure était un cylindre métallique en cuivre, en zinc, en fer, en charbon, etc., ou en une substance quelconque, et que l'on pouvait mettre en rotation autour de son axe à l'aide d'une poulie en cuivre attachée à la partie supérieure du bâti, et qui soutient le cylindre. Quand on a voulu un mouvement régulier et continu, on a fait usage d'un moteur électro-magnétique.

On a placé dans le vase du couple et dans le diaphragme les liquides ou les masses pâteuses que l'on voulait étudier, et le courant électrique développé a été transmis à une boussole des sinus à l'aide des deux conducteurs, dont l'un était soudé au cylindre en zinc, et l'autre à une plaque en communication avec la poulie. On a évalué avant l'expérience la longueur du circuit métallique formé par les conducteurs et par le fil qui entourait de deux circonférences le cercle de la boussole des sinus ; en outre, un rhéostat formé de plusieurs bobines de fils de cuivre de différentes longueurs a été disposé de façon à pouvoir être introduit à volonté dans le circuit pour faire varier sa longueur, et en déduire la résistance et la force électromotrice du couple.

Dans chaque série d'expériences, on a comparé les résultats obtenus avec le couple, quand l'électrode était successivement en repos et en mouvement, avec ceux qu'a donnés un couple à courant constant formé avec le même liquide extérieur, le même cylindre en zinc, mais en remplaçant le liquide contenu dans le vase poreux par une dissolution saturée de sulfate de cuivre et l'électrode tournante par un cylindre en cuivre. Ainsi, on a pu avoir la comparaison des effets produits par les couples dans lesquels l'électrode négative est en rotation, avec ceux que donnent les couples à sulfate de cuivre.

On a commencé par agir avec un couple sans vase poreux et contenant pour liquide des dissolutions de sulfate de soude et d'eau acidulée, et par mesurer les déviations de la boussole quand l'électrode négative était en repos, puis quand on l'a mis en mouvement, enfin quand on a fait frotter la surface du cylindre contre une lame de bois ; on a eu :

LIQUIDE DU COUPLE.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE EN CUIVRE.	DÉVIATION DE L'AIGUILLE de la boussole.
Eau saturée de sulfate de soude.	en repos..................	1°00'
	en mouvement..............	1 36
	en mouvement avec frottement contre le bois..............	2 41
Eau acidulée par l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$.	en repos....................	19 37'
	en mouvement..............	20 10
	en mouvement avec frottement.	22 26

Cette expérience montre que la déviation augmente par le frottement ; mais cette augmentation, qui provient de la dépolarisation

de l'électrode négative, est plus grande avec le sulfate de soude qu'avec l'eau acidulée, par les motifs indiqués précédemment.

On a alors employé des couples à un seul liquide avec un diaphragme en terre poreuse, afin de pouvoir placer dans l'intérieur de ce vase des corps en poudre au milieu desquels l'électrode négative devait se mouvoir.

En prenant pour liquide de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et pour corps en poudre du kaolin, l'effet a été à peine augmenté; avec le sable, il y a eu une légère augmentation, mais avec le charbon et le peroxyde de manganèse les effets ont été très-remarquables. Avec le charbon de coke ou de bois et de l'eau acidulée en dehors dans la case où est le zinc amalgamé extérieur, et le même liquide humectant le charbon, on trouve que, lorsqu'on met le cylindre central conducteur en rotation, la déviation de la boussole augmente et est aussi grande, si ce n'est plus, qu'en substituant à la pâte charbonneuse le sulfate de cuivre pour transformer le couple en un couple à courant constant. Cet effet a lieu en prenant, pour électrode négative mobile, du cuivre, du platine ou du charbon.

Lorsque l'on accélère le mouvement de rotation du cylindre, la déviation augmente un peu, mais faiblement, depuis la vitesse correspondante à quatre tours par seconde jusqu'à celle qui correspond à vingt tours, où le maximum paraît être atteint; aussi, quand le mouvement a été continu pendant plusieurs heures, on s'est borné à donner au cylindre conducteur négatif une vitesse de rotation de quatre tours par seconde.

On reconnaît que le courant augmente beaucoup d'intensité quand on met ainsi le cylindre en rotation, et la force électro-motrice déduite de la formule de la pile $I = \frac{E}{R + A}$ (voir t. Ier, page 241), montre que l'on arrive au même résultat qu'avec les piles à courant constant. Mais il fallait savoir si, en maintenant ainsi la rotation pendant plusieurs heures, l'intensité était constante. On a constaté alors que l'action diminue quand on met en mouvement d'une manière continue l'électrode négative; mais, même en faisant usage d'un poids de charbon de 100 à 150 grammes dans le diaphragme, lequel charbon est réduit en pâte avec l'eau acidulée, après cinq heures d'action il y a encore une différence notable entre les effets donnés par l'électrode en mouvement et l'effet qui est produit quand elle est en repos. Parmi les expériences faites sur ce sujet, nous citerons seulement la suivante:

COUPLES.	HEURE de l'observation.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple A.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole.	RÉSISTANCE du circuit R.	FORCE électro-motrice E.	OBSERVATIONS.
Zinc amalgame extérieur, eau acidulée au 1/10. Cylindre en platine dans le diaphragme; cette électrode est entourée de charbon de coke, mais préalablement lavé, et réduit en pâte avec l'eau acidulée au 1/10. Le cylindre en platine est en mouvement pendant toute l'opération.	heures 12ʰ	13,5 48,8 108,5	39°28' 20 51 12 9	32,35	29,14	Il se dégage de l'hydrogène sulfuré autour de l'électrode en platine. A 1 h. on agite la masse de charbon pour bien en mélanger les différentes parties. A 2 h on ajoute de l'acide sulfurique à la pâte de charbon et les déviations sont les mêmes qu'avant cette addition.
	1ʰ	13,5 48,5 108,5	20 5 11 4 6 33	32,33	15,74	
	1ʰ 5'	13,5 48,5 108,5	26 38 14 17 8 16	30,35	19,65	
	2ʰ	13,5 48,5 108,5	15 20 7 57 4 50	28,32	11,06	
	3ʰ	13,5 48,5 108,5	16 35 8 9 4 42	22,89	10,39	
Le cylindre en platine a été arrêté. En repos le couple a donné.	3ʰ 5'	13,5 48,5 108,5	15°15' 7 37 3 59	21,15	9,11	
Même couple, mais le cylindre en platine mobile a été remplacé par un cylindre en cuivre, également mobile, pendant toute la durée de l'expérience.	3ʰ 35'	13,5 48,5 108,5	17° 4' 8 31 4 52	23,62	10,60	
	4ʰ	13,5 48,5 108,5	15 34 7 49 4 36	24,72	10,26	
	5	13 5 48,5 108,5	15 21 7 51 4 37	25,92	10,44	
Le cylindre de cuivre ayant été arrêté on a eu :	5ʰ 5'	13,5 48,5 108,5	15°19' 6 35 3 40	22,25	8,23	

Il est facile de reconnaître, d'après cela, que la nature de l'électrode négative en mouvement, pourvu que celle-ci ne soit pas altérée par le liquide, n'a pas d'influence sur l'intensité du couple, puisque le platine et le cuivre conduisent aux mêmes résultats.

D'autres expériences ont montré que le charbon de coke préalablement lavé à l'eau acidulée par l'acide sulfurique bouillante, et recuit au rouge, donne pendant cinq heures, avec une électrode en cuivre en mouvement, un courant électrique qui diminue d'intensité, mais de telle manière que la force électro-motrice du couple décroît

faiblement, surtout en ayant soin d'ajouter de temps à autre de l'acide sulfurique à la masse pâteuse en charbon. On doit ajouter que le liquide provenant de l'intérieur du diaphagme dans ces expériences, a présenté après l'action une petite quantité de sulfate de cuivre en dissolution. Il est possible que dans le frottement du cuivre contre le charbon, des parcelles de cuivre soient enlevées puis dissoutes dans l'eau acidulée, et que le sulfate produit étant décomposé par le courant électrique aide de son côté à la dépolarisation de l'électrode négative, et par conséquent à maintenir la constance de la force électro-motrice; mais ce n'est pas la seule cause de l'effet observé, car, avec du platine et du charbon, on obtient également une augmentation dans l'intensité du courant lors du mouvement.

Il est facile de reconnaître, d'après ces observations, que la dépolarisation de l'électrode négative en mouvement tient bien plus à ce que les parcelles conductrices en charbon, successivement en contact avec elle, se polarisent elles-mêmes, qu'au frottement: en effet, l'intensité du couple diminue ainsi que la force électromotrice, quand on opère par un frottement continu avec la même masse de charbon; cependant le frottement qui a lieu non-seulement entre le cylindre mobile et le charbon, mais encore entre les particules de charbon elles-mêmes a néanmoins une influence, puisque la force électro-motrice tend vers une limite qui est représentée par un nombre plus élevé que celui qui représente la force électro-motrice du couple dont l'électrode négative est en repos.

On ne peut pas songer dès lors à considérer un couple fonctionnant de cette manière, avec la même quantité de charbon, comme un couple à courant constant. Mais on obtiendrait ce résultat si l'on employait une disposition telle qu'elle permît de renouveler la pâte de charbon qui frotte contre l'électrode mobile, quitte à utiliser de nouveau la partie qui a déjà servi après l'avoir laissée à l'air, ou bien après avoir élevé sa température, auquel cas la dépolarisation est opérée.

On sait que les peroxydes de manganèse, de plomb, se réduisent au pôle négatif d'une pile, et par conséquent absorbent l'hydrogène naissant. On a pensé dès lors que l'on pourrait substituer au charbon, autour de l'électrode négative en mouvement, un de ces peroxydes, et principalement le peroxyde de manganèse, qui est conducteur de l'électricité et que l'on se procure facilement en grande masse. L'expérience suivante a été faite dans les mêmes conditions que les

précédentes, mais en employant ce composé autour de l'électrode mobile en cuivre, après l'avoir préalablement réduit en pâte avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$:

COUPLES.	HEURE de l'observation.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple A.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole.	RÉSISTANCE du couple R.	FORCE électro-motrice E.	OBSERVATIONS
Zinc amalgamé extérieur, eau acidulée au 1/10. Diaphragme. Cylindre en cuivre entouré de peroxyde de manganèse réduit en pâte par l'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10. Le cylindre en cuivre a un mouvement de rotation continu de 3 à 4 tours par seconde.	heures. 11^h ½	13,5 48,5 108,5	37°15' 18 25 10 3	24,88	23,73	
	12^h ½	13,5 48,5 108,5	33 53 17 39 9 44	28,05	23,16	
	1^h ½	13,5 48,5 108,5	22 48 14 12 8 58	48,66	24,09	
	1^h 45'	13,5 48,5 108,5	36 48 18 25 9 49	25,09	23,12	A 1 h. 1/2 on a agité la masse pâteuse, et on a ajouté 2 centim. cubes d'acide sulfurique au mélange.
	3^h ½	13,5 48,5 108,5	20 30 13 58 9	63,67	27,02	
	3^h 40'	13,5 48,5 108,5	26 42 16 15 9 32	42,85	25,32	A 3 h. 1/2 on a mélangé la masse pâteuse de peroxyde de manganèse, et ajouté 2 cent. cubes d'acide sulfurique.
	4^h ½	13,5 48,5 108,5	14 58 11 35 8 18	107,83	31,34	
	4^h 35'	13,5 48,5 108,5	26 58 19 1 9 32	40,99	24,71	A 4 h. 1/2 on a agité la masse de peroxyde, et on a ajouté encore de l'acide.
Après avoir arrêté le mouvement du cylindre en cuivre, on a eu:	4^h 40'	13,5 48,5 108,5	11°20' 7 4 4 43	49,95	12,47	

Après l'expérience, la masse pâteuse ayant été jetée sur un filtre, on a recueilli un liquide acide contenant beaucoup de sulfate de manganèse, du sulfate de fer et des traces de sulfate de cuivre.

On voit, d'après ces résultats, que, quoique l'action du couple ait diminué, puisqu'en cinq heures la déviation a varié de 37° à 26°, cependant la force électro-motrice est restée la même, et, au moment où l'on a fait cesser le mouvement, elle a immédiatement diminué de moitié. Il est facile de comprendre cette permanence dans la force électro-motrice, puisque la polarisation des molécules de per-

oxyde due à l'hydrogène se trouve détruite, le peroxyde de manganèse passant à l'état de protoxyde, et se combinant ave l'acide sulfurique pour former du sulfate que l'on retrouve après l'expérience. On pourrait peut-être retirer un résultat avantageux de l'emploi de cette substance pour former des couples constants d'une certaine énergie, surtout en renouvelant le peroxyde qui frotte contre le cylindre métallique.

On obtiendrait également de bons résultats en faisant usage d'oxyde de plomb, ou d'un sel réductible quelconque, le mouvement amenant successivement les différentes particules de la matière en contact avec l'électrode négative. Dans le cas où l'on voudrait employer le sulfate de plomb, comme ce corps est un peu soluble dans le sel marin, en plaçant autour du cuivre en mouvement un mélange de sulfate de plomb et d'eau salée, on atteindrait le même but.

On a cherché ensuite à déterminer les différentes forces électromotrices des couples formés avec un cylindre de zinc amalgamé extérieur, plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et un cylindre conducteur, en cuivre, en zinc, en fer ou en charbon, plongeant dans le diaphragme intérieur et tournant au milieu de charbon, de sable, ou d'une matière réduite à l'état de pâte à l'aide d'un liquide conducteur. On n'a pas évalué le décroissement de l'action à mesure que le couple fonctionnait plus longtemps, l'influence de la durée du mouvement ayant été étudiée plus haut; on s'est borné à opérer dans le premier quart d'heure de l'action du couple, en donnant au cylindre intérieur, à l'aide de l'appareil décrit page 458, un mouvement de rotation de vingt tours par seconde. On a obtenu les résultats qui conduisent aux déterminations suivantes :

COUPLE						COUPLE NORMAL à sulfate de cuivre.	
A L'EXTÉRIEUR DU DIAPHRAGME		A L'INTÉRIEUR DU DIAPHRAGME.		RÉSISTANCE R.	Force électromotrice E.		
Cylindre métallique creux.	Liquide.	Cylindre métallique en mouvement. (30 tours par seconde.)	Pâte liquide.			RÉSISTANCE.	Force électromotrice
Zinc amalgamé.	Eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/30 de volume.	Cuivre.	Sable fin humecté d'eau acidulée au 1/30.	61,52	12,59	29,41	22,47
		Id.	Pâte de peroxyde de manganèse et d'eau acidulée au 1/30.	54,00	21,92	24,39	21,88
Id.	Id.	Id.	Pâte de charbon de bois et d'eau acidulée au 1/30.	26,00	19,50	24,33	21,88
Id.	Id.	Id.	Pâte de charbon de coke et de sulfate de soude.	49,80	20,48	24,62	22,65
Id.	Id.	Id.	Pâte de charbon de coke et d'eau acidulée au 1/30.	21,12	21,87	29,17	22,24
Id.	Id.	Id.	Id.	30,56	24,62	24,62	22,65
Id.	Id.	Id.	Id.	26,32	21,75	29,41	22,47
Id.	Id.	Platine.	Id.	23,96	17,01	31,33	22,15
Id.	Id.	Charbon de cornue.	Id.	52,50	23,01	31,33	22,15
Id.	Id.	Fer.	Pâte de charbon de coke et d'une dissolution de protosulfate de fer.	52,92	12,70	34,67	22,74
Id.	Id.	Zinc amalgamé.	Pâte de charbon de coke et eau acidulée à 1/30.	32,87	3,84	31,33	22,15
Id.	Id.	Id.	Pâte de charbon de coke et dissolution de sulfate de zinc.	23,53	8,10	31,33	22,15

On reconnaît à l'inspection de ce tableau qu'en opérant avec le charbon de coke ou de bois, comme avec le peroxyde de manganèse, si l'électrode mobile est en cuivre ou en charbon, la force électro-motrice obtenue au commencement de l'expérience est la même que celle d'un couple à sulfate de cuivre placé dans les mêmes conditions. On doit remarquer que l'expérience faite avec un cylindre de platine donne un résultat un peu moindre; mais, d'après le tableau d'expériences rapporté page 461, on a vu que le platine donnait les mêmes effets que le cuivre; ainsi, la différence observée ici tient probablement à ce que le charbon employé était déjà polarisé.

On reconnaît également qu'en remplaçant la substance pulvérulente conductrice par du sable, quoique le frottement soit le même

et que le mouvement augmente l'intensité du couple, cependant la force électro-motrice n'est que 12,59, c'est-à-dire à peu près moitié de celle que donne le charbon dans les mêmes conditions.

On voit aussi qu'avec une électrode mobile en fer ou en zinc, on obtient un courant électrique, moins intense, il est vrai, mais cependant donnant une force électro-motrice assez facilement mesurable. Quand on a employé le zinc, le liquide humectant le charbon étant le même de part et d'autre, l'action était nulle quand le cylindre était en repos, et l'on retrouve les mêmes effets que ceux indiqués page 452 et suivantes, le cylindre mobile étant moins attaqué que le cylindre fixe.

Le couple zinc fixe et fer mobile au milieu de la pâte de charbon et de protosulfate de fer est à remarquer, quoique sa puissance électro-motrice soit faible, 12,70; cependant, quand le cylindre est en repos, la déviation de la boussole est presque nulle.

Avec une électrode mobile en fer au milieu du peroxyde de fer en pâte, les résultats sont à peu près les mêmes que sans le mouvement; cependant on doit signaler ce fait, qu'en faisant usage de peroxyde anhydre, le couple augmente d'intensité, tandis qu'avec le peroxyde hydraté, il y a une légère diminution dans l'intensité du courant.

Ces résultats montrent donc qu'on peut facilement augmenter l'intensité d'action d'une pile voltaïque ordinaire dans laquelle l'électrode négative est polarisée, en détruisant la polarisation non pas à l'aide de substance oxydantes comme l'acide azotique, l'acide chromique, le sulfate de cuivre, etc., mais bien d'après les indications données précédemment. Pour donner une idée des effets produits, on a disposé une petite pile voltaïque de 10 éléments formés de disques de zinc amalgamé et de cuivre de 10 centimètres de diamètre, portés par un axe pouvant être mis en mouvement à l'aide d'une manivelle; leur surface était parallèle et à 1 centimètre de distance, et ils plongeaient dans des auges où l'on avait placé un liquide ou une masse pâteuse, de façon à ce que leur circonférence ne pénétrait qu'à 1c,5 de profondeur au-dessous de la surface du liquide. Deux conducteurs en cuivre frottaient sur deux bagues en cuivre soudés aux deux disques de chaque couple fixés sur l'axe, de sorte que, lors du mouvement des disques, une même étendue de chacun d'eux plongeait toujours dans le liquide, et l'on a pu faire communiquer entre eux les pôles contraires de chaque couple.

La pile de 10 éléments a été employée à décomposer l'eau, et

l'on a mesuré l'hydrogène au pôle négatif à l'aide d'une mesure graduée par dixièmes de centimètre cube; on a eu alors :

LIQUIDE contenu dans les auges de la pile.	ÉTAT des disques.	VOLUME d'hydrogène dégagé en 20 minutes.
		vol.
Eau saturée de sulfate de soude......	Repos..........	6,25
	Mouvement.....	46,75
Charbon de coke réduit en pâte liquide par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{100}$.	Repos	21,00
	Mouvement.....	136,00

On voit que, lors du mouvement, l'effet de la pile a été plus de sept fois plus considérable.

Nous ne savons pas si les nouvelles piles formées par les couples dont les électrodes mobiles sont en mouvement dans les conditions dont il a été question précédemment pourront être utilisées plus tard, mais il est important de remarquer que par d'autres principes que ceux qui ont été invoqués jusqu'ici dans la construction des piles voltaïques et qui ont été développés tome Ier, page 222, et en suivant des recherches entreprises dans le but d'étudier quelques questions relatives au dégagement de l'électricité, on était parvenu à obtenir la dépolarisation des électrodes négatives des couples, c'est-à-dire l'augmentation de leur puissance autrement que par la décomposition chimique des matières réductibles ou oxydantes, comme le sulfate de cuivre et l'acide azotique (E. Becquerel).

FIN DU DEUXIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES.

LIVRE VI.

ÉLECTRO-CHIMIE. PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX.

LIVRE VII.

DÉPÔTS ÉLECTRO-CHIMIQUES. GALVANOPLASTIE.

LIVRE VIII.

TRAITEMENT ÉLECTRO-CHIMIQUE DES MINERAIS D'ARGENT, DE PLOMB ET DE CUIVRE.

APPENDICE.

EFFETS ÉLECTRIQUES PRODUITS AU CONTACT DES SOLIDES ET DES LIQUIDES EN MOUVEMENT.

FIN DE LA TABLE.



ERRATA.

Page 95, ligne 6, *au lieu de*, silice gélatineux, *lisez :* silice gélatineuse.
Page 104, ligne 9, *au lieu de*, un tube formé, *lisez :* un tube fermé.
Page 220, ligne 23, *après le pôle négatif, au lieu de*, ; *lisez :* , .
Page 361, ligne 28, *au lieu de*, ce principe, *lisez :* le priucipe de ce traitement.

